

АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
ИНСТИТУТ НАУЧНОЙ ИНФОРМАЦИИ

РЕФЕРАТИВНЫЙ  
ЖУРНАЛ

ХИМИЯ  
РЕФЕРАТЫ

38520—42185

\*

UNIVERSITY  
OF MICHIGAN

AUG 5 1958

CHEMISTRY  
LIBRARY

№ 12

1958

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР  
МОСКВА



# РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ ХИМИЯ

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР В. В. Серпинский

ЧЛЕНЫ РЕДАКЦИИ: Д. А. Бочвар, В. В. Кафаров, В. Л. Ершович,

Д. Н. Курсанов, К. С. Топчиев, Н. А. Фуко

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ Е. А. Терентьева

## СОДЕРЖАНИЕ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ . . . . .	1	Элементы. Окислы. Минеральные кислоты, основания, соли . . . . .	289
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ . . . . .		Удобрения . . . . .	295
Общие вопросы . . . . .	4	Люминесцентные материалы . . . . .	297
Некоторые вопросы субатомного строения вещества . . . . .	4	Производство катализаторов и сорбентов . . . . .	298
Атом . . . . .	6	Электрохимические производства. Электроосаждение. Химические источники тока . . . . .	298
Молекула. Химическая связь . . . . .	7	Керамика. Стекло. Вяжущие вещества. Бетоны . . . . .	305
Кристаллы . . . . .	24	Получение и разделение газов . . . . .	327
Жидкости. Аморфные тела. Газы . . . . .	38	Промышленный органический синтез . . . . .	329
Радиохимия. Изотопы . . . . .	40	Промышленный синтез красителей . . . . .	350
Термодинамика. Термохимия. Равновесия. Физико-химический анализ. Фазовые переходы . . . . .	42	Лекарственные вещества. Витамины. Антибиотики . . . . .	354
Кинетика. Горение. Взрывы. Топохимия. Катализ . . . . .	57	Пестициды . . . . .	375
Радиационная химия. Фотохимия. Теория фотографического процесса . . . . .	66	Душистые вещества. Эфирные масла. Парфюмерия и косметика . . . . .	393
Растворы. Теория кислот и оснований . . . . .	68	Фотографические материалы . . . . .	399
Электрохимия . . . . .	70	Взрывчатые вещества. Пиротехнические составы. Средства химической защиты . . . . .	395
Поверхностные явления. Адсорбция. Хромотография. Ионный обмен . . . . .	76	Переработка твердых горючих ископаемых . . . . .	395
Химия коллоидов. Дисперсные системы . . . . .	81	Переработка природных газов и нефти. Моторное и ракетное топливо. Смазки . . . . .	400
НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ . . . . .	83	Лесохимические производства. Гидролизная промышленность . . . . .	420
КОСМОХИМИЯ. ГЕОХИМИЯ. ГИДРОХИМИЯ . . . . .	92	Жиры и масла. Воски. Мыла. Моющие средства. Флотореагенты . . . . .	423
АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ . . . . .		Углеводы и их переработка . . . . .	433
Общие вопросы . . . . .	104	Бродильная промышленность . . . . .	437
Анализ неорганических веществ . . . . .	112	Пищевая промышленность . . . . .	443
Анализ органических веществ . . . . .	125	Синтетические полимеры. Пластмассы . . . . .	466
ОБОРУДОВАНИЕ ЛАБОРАТОРИЙ. ПРИБОРЫ, ИХ ТЕОРИЯ, КОНСТРУКЦИЯ, ПРИМЕНЕНИЕ . . . . .	131	Лаки. Краски. Лакокрасочные покрытия . . . . .	479
ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ . . . . .		Каучук натуральный и синтетический. Резина . . . . .	486
Общие и теоретические вопросы органической химии . . . . .	137	Искусственные и синтетические волокна . . . . .	493
Синтетическая органическая химия . . . . .	148	Целлюлоза и ее производные. Бумага . . . . .	496
Природные вещества и их синтетические аналоги . . . . .	216	Крашение и химическая обработка текстильных материалов . . . . .	512
ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ . . . . .		Кожа. Мех. Желатина. Дубители. Технические белки . . . . .	528
Общие вопросы . . . . .	249	ХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ . . . . .	533
Процессы и аппараты химической технологии . . . . .	249	НОВЫЕ КНИГИ, ПОСТУПИВШИЕ В РЕДАКЦИЮ . . . . .	547
Контрольно-измерительные приборы. Автоматическое регулирование . . . . .	259	АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ . . . . .	549
Коррозия. Защита от коррозии . . . . .	263	УКАЗАТЕЛЬ ДЕРЖАТЕЛЕЙ ПАТЕНТОВ . . . . .	567
Подготовка воды. Сточные воды . . . . .	272		
Техника безопасности. Санитарная техника . . . . .	281		
Химико-технологические вопросы ядерной техники . . . . .	287		

Адрес редакции: Москва, Д-219, Балтийский поселок, д. 42-Б

# REFERATIVNYI ZHURNAL KHIMIYA

EDITOR: *V. V. Serpinsky*

EDITORIAL BOARD: *D. A. Bochvar, V. V. Kafarov, W. L. Kretovich,  
D. N. Kursanov, K. S. Topchiev, N. A. Fuchs*

EXECUTIVE SECRETARY *E. A. Terentjeva*

## CONTENTS

### GENERAL PHYSICAL CHEMISTRY

- General
- Some Subatomic Phenomena
- Atom
- Molecule Chemical Bond
- Crystals
- Liquids. Amorphous Substances. Gases
- Radiochemistry. Isotopes
- Thermodynamics. Thermochemistry. Equilibria
- Physico-Chemical Analysis. Phase Transitions
- Kinetics. Combustion. Explosions. Topochemistry. Catalysis
- Radiation Chemistry. Photochemistry. Theory of Photographic Process
- Solutions. Theory of Acids and Bases
- Electrochemistry
- Surface Phenomena. Adsorption. Chromatography. Ion Exchange
- Colloid Chemistry. Disperse Systems

### INORGANIC CHEMISTRY. COMPLEX COMPOUNDS

### COSMOCHEMISTRY. GEOCHEMISTRY. HYDROCHEMISTRY

### ANALYTICAL CHEMISTRY

- General
- Analysis of Inorganic Substances
- Analysis of Organic Substances

### LABORATORY EQUIPMENT. INSTRUMENTATION

### ORGANIC CHEMISTRY

- Theoretical Organic Chemistry
- Organic Synthesis
- Natural Compounds and Their Synthetic Analogues

### CHEMICAL TECHNOLOGY. CHEMICAL PRODUCTS AND THEIR APPLICATIONS

- General
- Chemical Engineering
- Instruments and Automation
- Corrosion. Corrosion Control
- Water Treatment. Sewage
- Safety and Sanitation

- Chemical and Technological Aspects of the Nuclear Industry
- Elements. Oxydes. Mineral Acids, Bases, Salts
- Fertilizers
- Luminescent Materials
- Catalysts and Sorbents
- Electrochemical Industries. Electroplating. Galvanic Cells
- Ceramics. Glass. Binding Materials. Concrete
- Production and Separation of Gases
- Industrial Organic Synthesis
- Industrial Synthesis of Dyes
- Pharmaceuticals. Vitamines. Antibiotics
- Pesticides
- Perfumes and Cosmetics. Essential Oils
- Photographic Materials
- Explosives. Pyrotechnical Compounds. Chemical Defence Agents
- Chemical Processing of Solid Fossil Fuels
- Chemical Processing of Natural Gases and Petroleum. Motor and Rocket Fuels. Lubricants
- Chemical Wood Products. Hydrolysis Industry
- Fats and Oils. Waxes. Soaps and Detergents. Flotation Agents
- Carbohydrates and Their Processing
- Fermentation Industry
- Food Industry
- Synthetic Polymers. Plastics
- Lacquers. Paints. Coatings
- Caoutchouc, Natural and Synthetic. Rubber
- Artificial and Synthetic Fibres
- Cellulose and Its Derivatives. Paper
- Dyeing and Chemical Treatment of Textile Materials
- Leather. Fur. Gelatine. Tanning Materials. Industrial Proteins

### HIGH POLYMER CHEMISTRY

### NEW BOOKS

### AUTHOR INDEX

### INDEX OF PATENTERS

38520.   
ветской  
на Укр  
ко М.  
(укр.)

38521.   
химиче  
(Разви  
химиче  
Хр.), П  
К 40-ле  
революци

38522.   
ли. Т  
градаре  
К 40-ле  
революци

38523.   
ветских  
ССР. Т  
джанск  
Малх  
на С. Ж  
ровск  
СССР, 1  
К 40-ле  
революци

38524.   
градаре  
Всесоюз  
поделия  
Т. Г. У  
тут вин  
ва, М и  
институ  
МСХ Г  
исследо  
делия М  
ли и в

38525.   
литин  
№ 8, 27  
Отчерк р



# РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ ХИМИЯ

Рефераты 38520—42185

№ 12

25 июня 1958 г.

## I

(Рефераты 38520—39487)

### ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

МЕТОДОЛОГИЯ. ИСТОРИЯ. НАУЧНЫЕ УЧРЕЖДЕНИЯ И КОНФЕРЕНЦИИ. ПРЕПОДАВАНИЕ.  
ВОПРОСЫ БИБЛИОГРАФИИ И НАУЧНОЙ ДОКУМЕНТАЦИИ

Редактор Д. И. Тумаркин

38520. Достижения науки на Украине за годы Советской власти. Семененко (Достижения науки на Украине за роки Радянської влади. Семененко М. П.), Вісник АН УРСР, 1958, № 1, 12—26 (укр.).
38521. Развитие и достижения советской химии и химической технологии. Куртев, Димитров (Развитие и постижения на съветската химия и химическа технология. Куртев Б., Димитров Хр.), Природа (Бълг.), 1957, 6, № 5, 31—38 (болг.). К 40-летию Великой Октябрьской социалистической революции. Краткий очерк. Д. Т.
38522. Экономический прогресс советского виноделия. Тартаковский Э. М., Виноделие и виноградарство СССР, 1957, № 8, 1—7. К 40-летию Великой Октябрьской социалистической революции. Д. Т.
38523. Развитие виноградарства и виноделия в советских социалистических республиках. Грузинская ССР. Табидзе Д. И., Беридзе Г. И. Азербайджанская ССР. Исмаилов Г. С. Армянская ССР. Малхасян М. А. Туркменская ССР. Мызникова С. Л. Киргизская ССР. Романова Т. Е., Журовский Ю. А., Виноделие и виноградарство СССР, 1957, № 8, 8—24. К 40-летию Великой Октябрьской социалистической революции. Д. Т.
38524. Достижения науки в области развития виноградарства и виноделия за годы Советской власти. Всесоюзный научно-исследовательский институт виноделия и виноградарства «Магарач». Катарьян Т. Г. Украинский научно-исследовательский институт виноградарства и виноделия имени В. Е. Таирова. Мишуренко А. Г. Научно-исследовательский институт садоводства, виноградарства и виноделия МСХ Грузинской ССР. Табидзе Д. И. Научно-исследовательский институт виноградарства и виноделия МСХ РСФСР. Потапенко Я. И., Виноделие и виноградарство СССР, 1957, № 8, 29—41.
38525. Тираспольский вино-коньячный завод. Козлитин Д. А., Виноделие и виноградарство СССР, № 8, 27—28. Очерк развития (основан 1897). Д. И.

38526. Из истории развития биохимии в Китае. Шень Гуй-фан, Ли Чжин-нун, Сб. студ. научно-исслед. работ. Моск. с.-х. акад. им. К. А. Тимирязева, 1958, вып. 8, 359—363. Приведены некоторые сведения (от глубокой древности до нашего времени). Д. Т.
38527. Гончарные печи на средневековом городище Оленка. Минкевич-Мустафаева Н. В., Азербайджан тарихи музейинин эсэрлери. АзербССР Элмлер Акад., Тр. Музея истории Азербайджана. АН АзербССР, 1957, 2, 134—148 (рез. азерб.). Описание находок при раскопках в Мильской степи (Азерб. ССР) в 1955 г., относящихся к IX в. Городище Оленка — развалины гор. Байлакана. Д. Т.
38528. Историческая оценка синтеза Велера. Мусабеков Ю. С., В сб.: Вопр. истории естествозн. и техн. Вып. 5. М., АН СССР, 1957, 66—73. Оспаривается правильность традиционного представления о т. наз. синтезе Вёлера ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  (I) из  $\text{NH}_4\text{CNO}$  (II), 1824 г.) как о первом искусственном синтезе органич. в-ва, означавшем победу материализма над витализмом в органич. химии. Указывается, что: 1) I по совокупности свойств ближе к неорганич. в-вам; 2) превращение II в I — р-ция изомеризации, а подлинный синтез I были осуществлены Я. Натансоном (из  $\text{COCl}_2$  и  $\text{NH}_3$ , 1856 г.) и А. И. Базаровым (из  $\text{NH}_4\text{OCONH}_2$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , 1868—1869 гг.); 3) исторически первые, хотя также не типичные, синтезы органич. в-в — получение KCNO окислением KCN (Вёлер, 1822 г.), щавелевой к-ты из CN (Вёлер, 1824 г.), кроконовой к-ты из CO и K (Гмелин, 1825 г.), спирта из  $\text{C}_2\text{H}_2$  (Фарадей и Геннелль, 1828 г.); 4) устранение из химии витализма произошло лишь в 50—60-х годах на основе широкого развития синтетич. и теоретич. органич. химии, а роль в этом синтеза Вёлера была впоследствии преувеличена историками науки. Д. Т.
38529. Краткий обзор работ русских химиков в области растворов. Глаголева А. А., Изв. Акад. пед. наук РСФСР, 1957(1958), вып. 85, 359—376. Рассматриваются работы Ломоносова, Менделеева, Каблукова, Курнакова, Д. П. Коновалова, а также исследования М. С. Вреского (1877—1929), продолженные автором статьи. Д. Т.

38530. Историческое развитие отечественного [лекарственного] сырья [в Чехословакии]. Гладик (Historický vývoj domácích surovin. Hladík Jaroslav), Farmácia, 1955, 24, № 5, 144—147 (чешск.)

Краткий очерк (XVI—XIX вв.).

З. Бобырь

38531. О составе и качестве спирта-сырца производства 1838 года. Грицюк И. Г., Егоров А. С., Спирт. пром-сть, 1957, № 5, 13—14

На Хоростковском спиртовом з-де (Тернопольская обл., УССР) обнаружена замурованная в стене подвала бутылка со спиртом-сырцом, заложенная при пуске з-да в 1838 г. Приведен анализ и сравнен с анализом спирта современной выработки. Обсуждаются технологич. причины разницы в составе. Г. Новоселова

38532. Связи Д. И. Менделеева с горной академией во Фрейберге. Лиссер А., В сб.: Вopr. истории естествозн. и техн. Вып. 5. М., АН СССР, 1957, 50—55  
Материалы из переписки Менделеева с Клеменсом Винклером (1838—1904), профессором химии Фрейбергской горной академии, в связи с открытием Винклером в 1886 г. нового элемента (германия), предказанного Менделеевым. Д. Т.

38533. Некоторые особенности пищевой ценности молока. Памяти Гейла Бордена. Уич (Certain features of the nutritional value of milk: A tribute to Gail Borden. Borden Award address. Weech A. A.), Pediatrics, 1957, 19, № 2, 330—337 (англ.)

Доклад автора на годичном собрании Американской академии педиатрии 10 окт. 1956 г. в связи с присуждением ему за фундаментальные исследования в области педиатрии премии им. Бордена (1801—1874), которому за сто лет до этого (1856) был выдан патент на способ произ-ва сгущенного молока. Б. Хавкина

38534. Профессор М. Дамодаран. Чибналл (Prof. M. Damodaran. Chibnall A. C.), Nature, 1958, 181, № 4607, 454 (англ.)

Манаятх Дамодаран (ум. 1957) — видный исследователь в области биохимии (Национальная хим. лаборатория в Пуше, Индия). Краткий очерк научной деятельности. Д. Т.

38535. Д. Л. Чапман. Боуэн (Mr. D. L. Chapman, F. R. S. Bowen E. J.), Nature, 1958, 181, № 4607, 453 (англ.)

Некролог Дейвида Леонарда Чапмана (ум. 1958) — исследователя в области фотохимич. р-ций (Оксфордский ун-т). Д. Т.

38536. К 70-летию профессора Лавослава Ружички. — (Prigodom sedamdesetgodisnjice rodenja profesora Lavoslava Ružičke.), Croat. chem. acta, 1957, 29, № 3—4, 139—140 (сербо-хорв., англ.)

Редакционное предисловие к номеру журнала, посвященному юбилею Л. Ружички. Д. Т.

38537. 60-летие профессора К. В. Чибисова. Шеберстов В. И. (Professor, Doktor der chem. Wissenschaften K. W. Tschibissow zum 60. Geburtstag. Scheberstow V. I.), Z. wiss. Photogr., 1957, 52, № 4—6, 106—108 (нем.)

См. также РЖХим, 1957, 40186, 53595. Д. Т.

38538. Итоги конкурса на лучшие работы по химии и химической технологии. Рудаков Г. А., Хим. наука и пром-сть, 1957, 2, № 6, 789—791

Перечень работ, премированных в конкурсе Всес. хим. об-ва им. Менделеева 1956 г. Д. Т.

38539. Достижения в области химии в свете Международной конференции по мирному использованию атомной энергии в Женеве. Рипан (Realizările din domeniul chimiei în lumina Conferinței Internaționale de la Geneva. Ripan R.), An. Acad. RPR, 1957, 6, anexă, № 1, 33—45 (рум.)

38540. Из истории развития преподавания химии в Азербайджане. Абдуррагимов А. (Азәрбајҹан чанда кимя тәдрисинин инкишафы тарихиндә абдурраһимов Ә.), В сб.: Кимя в биологич. тәдрис. Бурх. 4. Бақы, 1957, 28—42 (азерб.)

38541. Развитие основных направлений аналитической химии. (Середина XIX века — первая четверть XX века). Баталин А. Х., Вестн. Чкаловского обл. отд. Всес. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева, 1957, вып. 7, 103—114

Кратко рассматривается эволюция, главным образом, принципов преподавания. Библ. 25 назв. Д. Т.

38542. Химические школы в Великобритании в Ирландии. XX. Университетский колледж Южного Уэльса и Монмутшира в Кардиффе. Каллинан

XXI. Университетский колледж в Суонси. Эйлинг

XXII. Дургамский университет. Клемо. XXIII. Саутгемптонский университет. Адам, Уэбб. XXIV. Шеффилдский университет. Хейуэрт, Стивенс

XXV. Университетский колледж северного Стаффордшира. Спрингалл. XXVI. Колледж королевы Марии в Лондоне. Хиккинботом. XXVII. Университетский колледж Уэльса в Аберистуте

Джеймс, Дейвис. XXVIII. Экстерский университет. Бриттон. XXIX. Королевский Белфастский университет. Вильсон. XXX. Ливерпульский университет. Хилдич. XXXI. Ноттингемский университет. Аддисон (Schools of chemistry in Great Britain and Ireland. XX. University College of South Wales and Montmouthshire, Cardiff. Cullinan N. M. XXI. University College, Swansea. Ayling E. E. XXII. The university of Durham. Clemo G. R. XXIII. The university of Southampton. Adam N. K. Webb K. R. XXIV. The university of Sheffield. Haworth R. D., Stevens T. S. XXV. University College of North Staffordshire. Springall H. D. XXVI. Queen Mary College, London. Hickinbottom W. I. XXVII. The University College of Wales, Aberystwyth. James T. Campbell, Davies C. W. XXVIII. The University of Exeter. Britton H. T. S. XXIX. The Queen's University of Belfast. Wilson Cecil L. XXX. The university of Liverpool. Hilditch T. P. XXXI. The University of Nottingham. Addison C. C.), J. Roy. Inst. Chem., 1955, 79, Oct., 503—508; Dec., 623—628; 1956, 80, Jan., 14—21; March, 133—140; May, 269—274; July, 390—394; Aug., 457—465; Oct., 568—574; Nov., 617—623; 1957, 81, Jan., 16—29; March, 190—198; June, 423—432 (англ.)

Статьи X—XVIII см. РЖХим, 1956, 77204. Д. Т.

38543. Женщины-химики в Новой Зеландии. Кидсон (Women in chemistry in New Zealand. Kidson Elsa B.), J. Roy. Inst. Chem., 1958, 82, Feb., 83—90 (англ.)

Сокращенное изложение доклада автора, которая состоит председателем новозеландской секции Королевского ин-та химии. Приводятся данные о крайне малом участии женщин во всех хим. профессиях (хотя равноправие было узаконено еще в 1893 г.). Обсуждаются причины, задачи и перспективы. Д. Т.

38544. Место химии в медицинском образовании. Багчи (Place of chemistry in medical education. Bagchi K. N.), J. and Proc. Instn Chemists (India), 1957, 29, № 6, 287—291 (англ.)

Обосновывается необходимость усиления хим. подготовки студентов-медиков (Индия). Д. Т.

38545. «По следам жизни. C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub>». Цветной научно-популярный и учебный кинофильм о сахаре. Мо- зольф (Auf den Spuren des Lebens C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub>. Ein farbiger Kultur- und Schulfilm über Zucker. Mosolf Hans), Z. Zuckerind., 1958, 8, № 1, 31—35 (нем.)

В фильме показан биосинтез сахарозы в растении и ее обмен в организме человека. Фильм выпущен в

ФРГ, намечен к показу на всемирной выставке в Брюсселе как образец экранизации молекулярных и атомарных процессов. В статье приведены сценарий и 7 отдельных кадров. Д. Т.

38546. Можем ли мы улучшить нашу химическую терминологию? Карл (Können wir unsere chemische Fachsprache verbessern? Carl Helmut), Praxis Phys. Chem. Photogr. Unterr. Schul., 1957, 6, № 11, Chemie, 81—84 (нем.)

Отмечается неудовлетворительность некоторых немецких хим. терминов, обусловленная наличием синонимов, омонимов, архаизмов и др. причинами, и рассматриваются возможности устранения этих недостатков. К. Мархилевич

38547. Применение ультразвука в химии. Хенох М. А., Изв. Акад. пед. наук РСФСР, 1957(1958), вып. 85, 401—416

Статья для преподавателей. Д. Т.

38548. Составление химических уравнений и применяемые при этом расчеты. Верещакова М. И. (Тартиб додани муодилаҳои химиявӣ ва ҳисоб кардабарӣ аз рӯи онҳо. Верещакова М. И.), Бюл. Инст. респ. такмили ихтисоси муаллимон, 1957, № 3, 56—69 (тадж.)

Методическая статья (VII класс средней школы). Д. Т.

38549. Методика освещения валентности и окислительно-восстановительных процессов, протекающих с образованием молекул перекисного типа. Бесков С. Д., Уч. зап. Моск. гос. пед. ин-та, 1957, 99, 183—194

Подробная методич. разработка. Д. Т.

38550. Производство растворов в курсе аналитической химии педагогических институтов. Разумовский Г. С., Уч. зап. Моск. гос. пед. ин-та, 1957, 99, 195—202

Приводятся и обосновываются конкретные методич. предложения. Д. Т.

38551. Демонстрационные опыты по радиоактивности. Хенох М. А., Шкарлат Г. М., Изв. Акад. пед. наук РСФСР, 1957(1958), вып. 85, 392—400

Описание и схема разработанного авторами счетчика радиоактивных излучений, а также описание 7 опытов (излучение U и его солей; радиоактивные атомы как индикаторы; радиоактивность светящихся составов; проникающая способность лучей Ra; поглощение лучей Ra водным слоем; определение уровня активности; хим. действие излучения). Д. Т.

38552. Демонстрация опытов по применению электролиза в технике. Турышев И. К., Политехн. обучение, 1958, № 3, 73—75

Описание 9 опытов для внеклассных занятий (получение металлов; цинкование; никелирование; лужение; гальванич. покрытие электронагреванием; электрохим. окрашивание; окрашивание оксидированного Al под Au; гравировка; электрозаточка). Д. Т.

38553. Смачиваемость, поверхностное натяжение и их практическое применение. Глаголева А. А., Изв. Акад. пед. наук РСФСР, 1957(1958), вып. 85, 377—391

Описание школьных экспериментов (и вводный материал к ним) по смачиваемости, поверхностному натяжению и эмульсиям. Д. Т.

38554. Некоторые демонстрационные опыты по хроматографии. Лапинская Е. М., Изв. Акад. пед. наук РСФСР, 1957 (1958), вып. 85, 424—429

Описание опытов по хроматографии на колонке с  $Al_2O_3$  и на бумаге. Д. Т.

38555. Обмен ионов и деминерализация воды. Лапинская Е. М., Изв. Акад. пед. наук РСФСР, 1957(1958), вып. 85, 417—423

Описание опытов для демонстрации на уроках химии или для внеклассных занятий. Д. Т.

38556. Химический анализ почвы и распознавание удобрений. Лапинская Е. М., Изв. Акад. пед. наук РСФСР, 1957 (1958), вып. 85, 430—437

Описание практич. работ для внеклассных занятий учеников старших классов. Д. Т.

38557. Об увязке лабораторных занятий по химии с практической деятельностью. Телицын А. А., В сб.: В помощь учителю биол. и химии. Вып. 13. Сыктывкар, Коми кн. изд-во, 1956, 24—28

Из опыта преподавания на I курсе педвуза. Приведены примеры расчетных задач и план лабор. занятия на тему «Распознавание р-римых в воде минер. удобрений». Д. Т.

38558. Об использовании реактивных остатков на занятиях по химии в средней школе. Попов И. В., В сб.: В помощь учителю биол. и химии. Вып. 13. Сыктывкар, Коми кн. изд-во, 1956, 19—23

Приведены прописи последовательного получения  $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ ,  $CaO$ ,  $Ca(OH)_2$  и белильной извести (из остатков от р-ции  $Ca(OH)_2$  с  $NH_4NO_3$ ), а также получения  $NaHSO_4$  (из остатков от р-ции  $NaNO_3$  с  $H_2SO_4$ ). Д. Т.

38559. Организация и проведение производственных экскурсий по химии. Василева (Организиране и провеждане на производствени екскурзии по химия. Василева Л.), Учил. практ., 1957, 9, № 10, 763—775 (болг.)

Подробная методич. статья. Д. Т.

38560 К. Изготовление бумаги. История и техника одного древнего искусства. Изд. 2-е, просмотр. и расшир. Хантер (Papermaking: the history and technique of an ancient craft. 2nd ed. rev. and enlarg. Hunter Dard. London, Cresset Press, 1957, xxiv, 611, xxxvii pp., ill., 84 sh.) (англ.)

38561 К. Николай Николаевич Зинин. Биограф. очерк. Фигуровский Н. А., Соловьев Ю. И. М., АН СССР, 1957, 216 стр., илл. «Библиогр. тр. Н. Н. Зинина», «Лит. о Н. Н. Зинине», стр. 171—178, 5 р.

38562 К. Элементы общей и неорганической химии. Баттистини (Elementi di chimica generale ed inorganica. Battistini Carlo. Firenze, Ed. Ist. statale d'arte, 1957, 211 p.) (итал.)

38563 К. Программа лаборантских курсов по химии. Для VIII—X классов средн. школы. [Для эксперим. проверки на факультативных курсах произв. обучения в средн. школах]. Сост. Аппин А. Рига, Латгосиздат, 1957, 144 стр., 1 р. 45 к.

38564 К. Что читать школьникам по химии. Аннотир. указатель книг в помощь учителю и библиотеч. карю. Изд. 2-е, переработ. и доп. Сост. Давыдов С. Д., М., Детгиз, 1957, 64 стр., 1 р. 30 к.

См. также: К 40-летию Октября: сах. пром-сть 41210, 41212; иск. волокно 41765. Проблема возникновения жизни 14623Бх. Естеств. система изотопов 38827. Классификация, терминология, номенклатура: хроматография 39099; хим. соед. и минералы 39131; поверхн.-акт. в-ва 41176; белки коровьего молока 41395; газовая печная сажа 41730; оптически отбелив. в-ва 41953; огнеупорные ткани 42018; барбитураты 15952Бх. История: химия бора 39149; стеклоделие 40414; сах. пром-сть 41212; консервирование пищ. прод. 41500. Персоналии: Арбузов А. Е. 14629Бх. Институты: хим.-фармац. 40666; стекольное произ-во 40429. Ассоциации: кристаллография 38681; кондит. произ-во 41353. Конференции: кристаллография 38681; твердые катализаторы 39009; строит. керамика 40349; цемент 40466; бетон



40511; исслед. шерсти 41999; биокolloиды 14746Бх. Учебная лит-ра: физ. химия 38575, 38576; колл. химия 38576; анал. химия 39334—39336; орг. химия 39528, 39529; хим. технол. орг. в-в 40544; 40545; химия красителей 40658; пороха и взрывч. в-ва 40855, 40886; иск. волокно 41794; биохимия 14740—14742Бх. Справ. издания: физ.-хим. величины 38573. Организация н.-и. работ: макромолек. химия 41525. Стандартизация: поверхностно-акт. в-ва 41175, 41176; дросс. расходомеры 39921; ротаметры 39922. Применение сч.-реш. устройств 39910, 39931.

### НОВЫЕ ЖУРНАЛЫ

**38565.** Известия высших учебных заведений Министрства высшего образования СССР. Физика. Томск, Томский ун-т.

Двухмесячный журнал. Выходит с 1957 г. Подписная плата — 60 р. в год. (Сокращенное название в РЖ — Изв. высш. учебн. заведений. Физика).

**38566.** Известия высших учебных заведений Министрства высшего образования СССР. Нефть и газ. Баку.

Ежемесячный журнал, выходит с 1958 г. Подписная плата 84 р. в год. (Сокращенное название в РЖ — Изв. высш. учебн. заведений. Нефть и газ).

**38567.** Известия высших учебных заведений Министрства высшего образования СССР. Технология текстильной промышленности. Иваново.

Двухмесячный журнал, выходит с 1957 г. Подписная плата 60 р. в год. (Сокращенное название в РЖ — Изв. высш. учебн. заведений. Технол. текстильной пром-сти).

**38568.** Известия высших учебных заведений Министрства высшего образования СССР. Пищевая технология. Краснодар.

Двухмесячный журнал, выходит с 1957 г. Подписная плата 60 р. в год. Адрес редакции: г. Краснодар, ул. Красная, 135. (Сокращенное название в РЖ — Изв. высш. учебн. заведений. Пищ. технол.).

**38569.** Легкая и пищевая промышленность. Подмоск. Бюл. техн.-экон. информ. Моск. обл. совнархоз. М., ЦБТИ.

Выходит с 1958 г. Бесплатный. (Сокращенное название в РЖ — Легк. и тяж. пром-сть Подмоск. обл.).

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

### ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Редактор А. Б. Нейдин

**38570.** Трехмерная потенциальная яма. Вильямс (Three-dimensional potential well. Williams H. Bartel), Phys. Rev., 1957, 107, № 5, 1451—1452 (англ.)

Кратко сообщается о результатах исследования трехмерной потенциальной ямы, обнаруженной в ВЧ-разряде при давл.  $\sim 10^{-4}$  мм рт. ст. Практически можно осуществить потенциальные ямы глубиной до 1000 эв. Описанное явление предлагается использовать при изучении многократной ионизации, полной ионизации газа, а также ядерных р-ций синтеза. К. В.

**38571.** Основное состояние электронного газа. Коппе (Der Grundzustand eines Elektronengases. Koppe H.), Z. Phys., 1957, 148, № 2, 135—155

Исходя из предположения, что энергия системы фермионов с бинарным взаимодействием выражается через матрицы плотности  $q_1(r_1/r_1')$  и  $q_2(r_1r_2/r_1'r_2')$ , Майер предложил находить энергию основного состояния непосредственно из вариационной задачи. Исследование показало, что дополнительные условия Майера для матрицы плотности не являются полными. Предлагается новая система условий, однако остается открытым вопрос, являются ли эти условия полными. Делается попытка найти  $q_2$  на основе определенных представлений о собственных функциях. При этом исследуется и доказывается справедливость утверждения Гейзенберга (Heisenberg W., Z. Naturforsch., 1947, 2a, 185) о структуре функций в основном состоянии. А. Осипов

**38572.** К теории реакций с поляризованными частицами. Балдин А. М., Широков М. И., Ж. эксперим. и теор. физ., 1956, 30, № 4, 784—785

Получены тензорные моменты для задачи столкновения двух тел в наиболее общем случае (начальное и конечное спинные состояния частиц могут быть любыми). В частном случае, рассмотренном Саймоном (РЖФиз, 1954, 12809), ф-лы настоящей работы не переходят в ф-лы Саймона. Различие в основном обусловлено различием в определении тензорных мо-

ментов; кроме того, полученные ф-лы не содержат знаменателя  $(-1)^x$ . В качестве метода вычисления тензорных моментов предлагается и используется последовательное применение теории преобразований Дирака. А. Б.

**38573 К.** Краткий справочник физико-химических величин. Изд. 2-е, доп. Ред. Мищенко К. П., Рабдель А. А. Л., Госхимиздат, 1957, 112 стр., илл., 4 р. 60 к.

**38574 К.** Физическая химия как введение в химическую технику. Фуке (Physikalische Chemie als Einführung in die chemische Technik. Fuchs Otto. Aarau-Frankfurt/M., Sauerländer, 1957, 496 S., ill., 37 Sfr.) (нем.)

**38575 К.** Физическая химия. Закман. Перев. с нем. (Fysikální chemie. Sackmann Horst. Překlad něm. Praha, SNTL, 1957, 286 s., il., 15,70 Kčs) (чешск.)

**38576 К.** Физическая и коллоидная химия. Ацукас И., Сморигаите Н. (Fizinė ir koloidų chemija. Trumpas kursas. Pagalbinė mokymo priemonė žemės ūkio mokykloms. Acus-Acukas Jonas. Smorigaite Natalija. Vilnius, Valst. polit. ir moksl. lit. leidykla, 1957, 188 psl., il.) (лит.)

**38577 К.** Химическая статика и кинетика. Том 1. Свойства атомов и молекул. Мыл (Chemická statika a kinetika. Díl 1. Vlastnosti atomů a molekul. Mýl Jiří. Praha, SNTL, 1957, 76 s., il., 5,60 Kčs) (чешск.)

### НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ СУБАТОМНОГО СТРОЕНИЯ ВЕЩЕСТВА

Редактор Г. А. Соколик

**38578.** Сравнение зеркальных ядер  $Mg^{25}$  и  $Al^{25}$ . Гов. Литерленд (Comparison of the mirror nuclei  $Mg^{25}$  and  $Al^{25}$ . Gove H. E., Litherland A. E.), Phys. Rev., 1957, 107, № 5, 1458—1459 (англ.)

Сопоставлены данные различных экспериментов для выявления зеркальных состояний в ядрах  $Mg^{25}$  и  $Al^{25}$ . В результате оказывается возможной достаточно надежная идентификация 13 пар соответствующих уровней этих ядер, причем 12 из них приписаны значениям спина и четности.

Б. Шахбазян

38579. Дальнейшее исследование распада  $Ir^{192}$ . Мраз (A further study of the decay of  $Ir^{192}$ . Mraz J., Nucl. Phys., 1957, 4, № 3, 457—462 (англ.).

Измерена угловая корреляция каскадных  $\gamma$ -квантов  $308-316$ ,  $308-296$ ,  $296-316$  кэв  $Rt^{192}$  с целью точного определения значения спина четвертого возбужденного уровня  $Rt^{192}$  с  $E$  784,5 кэв.  $Ir^{192}$  переходит в  $Rt^{192}$  путем излучения  $\beta^-$  и затем путем захвата орбитального электрона в  $Os^{192}$ . Приведена схема уровней  $Rt^{192}$ . Измерения выполнены при помощи люминесцентных спектрометров с кристаллами  $NaJ(Tl)$ , включенных в схему совпадений. Исходя из полученных данных, автор считает, что четвертое возбужденное состояние имеет характеристики  $4+$ .

Б. Шахбазян

38580.  $\gamma$ -Лучи, испускаемые при резонансном захвате нейтронов в Hg. Ландон, Рей (Gamma radiation from resonance neutron capture in mercury. Landon H. N., Rae E. R.), Phys. Rev., 1957, 107, № 5, 1333—1336 (англ.).

Изучена возможность наблюдения отдельных  $\gamma$ -лучей высокой энергии, испускаемых при резонансном захвате нейтронов в Hg. Спектр  $\gamma$ -лучей, испускаемых в результате резонансного захвата нейтронов в промежуточном ядре  $Hg^{200}$  в состоянии  $34$  эв, имеет интенсивные компоненты более высокой энергии, чем спектр  $\gamma$ -лучей, испускаемых при захвате указанным изотопом тепловых нейтронов. Тепловой захват в Hg поддается уровню с большой отрицательной энергией в  $Hg^{199}$ . На основании данных по спектру  $\gamma$ -излучения в резонансном состоянии с  $E$  34 эв этому уровню приписывается спин и четность, равные  $1-$ . Обсуждается схема уровней  $Hg^{200}$ . Резюме авторов

38581. Изучение распада  $Pr^{144}$ ,  $Rh^{106}$ ,  $Cs^{134}$  при помощи люминесцентного спектрометра. Фирсов Е. И., Башилов А. А., Изв. АН СССР, Сер. физ., 1957, 21, № 12, 1633—1640

Изучался распад  $Pr^{144}$ ,  $Rh^{106}$ ,  $Cs^{134}$ . Для измерения использовался построенный авторами одноканальный спектрометр, в котором используются кристаллы  $NaJ(Tl)$  и  $CsJ(Tl)$ .  $Pr^{144}$  с  $T_{1/2}$  17,5 мин. появляется из  $\beta$ -распада  $Ce^{144}$  с  $T_{1/2}$  282 дня. Найден максимумы  $\gamma$ -излучения из  $Pr^{144}$  с  $E$  2,18; 1,49; 1,1 и 0,7 Мэв. Схема распада  $Rh^{106}$  с  $T_{1/2}$  30 сек. указывает на существование возбужденных уровней  $Pd^{106}$  с  $E$  0,513; 1,137; 1,55; 2,28; 2,42; 2,66 Мэв. Найденны 16  $\gamma$ -линий излучения из  $Rh^{106}$ .  $Cs^{134}$ , распадающийся путем  $\beta^-$ -распада в  $Ba^{134}$  с  $T_{1/2}$  2,3 года, изучался в интервалах энергии  $\gamma$ -излучения:  $0 \rightarrow 1,4$  Мэв и  $1,3 \rightarrow 2,1$  Мэв. Обсуждается схема распада.  $\gamma$ -Переходы с  $E$  1,64; 1,75; 1,85 и 2,03 Мэв следует рассматривать как прямые переходы с уровней с соответствующей энергией. Найденны также известные уровни с  $E$  0,6; 1,4; 1,96 Мэв, а также 1,17 Мэв.

Г. Соколик

38582. Спектральный состав гамма-излучения элементов семейства урана и тория. Сисигина Т. И., Изв. АН СССР. Сер. геофиз., 1957, № 12, 1484—1490

38583. Об относительной интенсивности  $\gamma$ -квантов  $Po^{210}$ . Овечкин В. В., Изв. АН СССР. Сер. физ., 1957, 21, № 12, 1641—1642

Исследовалось  $\gamma$ -излучение с  $E$  803 кэв, испускаемое первым возбужденным состоянием  $Pb^{206}$ , образующимся при  $\alpha$ -распада  $Po^{210}$ . Ро-источник приготавлился методом осаждения азотнокислого р-ра  $Po^{210}$ . При измерении интенсивности  $\gamma$ -квантов, испускаемых  $Po^{210}$ ,

в качестве эталона использован  $Co^{60}$ . Измерение проводилось с помощью торцового счетчика. Предполагается, что ядро  $Po^{210}$  почти сферическое. Переход  $Po^{210}$  на второй возбужденный уровень  $Pb^{206}$  с  $E$  1,34 мэв запрещен ввиду малости энергии  $\alpha$ -частиц. Измерены также интенсивности двух групп  $\alpha$ -частиц с  $E$  4,5 и 3,96 Мэв. Получен коэф. конверсии.

Г. Соколик

38584. Спектры электронов внутренней конверсии, испускаемых при захвате тепловых нейтронов ядрами самария, кадмия и гадолиния. Грошев Л. В., Демидов А. М., Найденов В. А., Изв. АН СССР. Сер. физ., 1957, 21, № 12, 1619—1623

Изучались спектры переходов внутренней конверсии при захвате медленных нейтронов в  $Sm^{150}$ ;  $Gd^{148}$ ;  $Gd^{156}$  и  $Gd^{158}$ . Определена мультипольность переходов с  $E$  337 и 444 кэв в  $Sm^{150}$ ; 553 кэв в  $Gd^{148}$ ; 197 кэв в  $Gd^{156}$  и 180 кэв в  $Gd^{158}$ . Все эти переходы можно отнести к типу  $E2$ .

Г. Соколик

38585. Угловая корреляция каскадных  $\gamma$ -квантов, сопровождающих распад  $Eu^{152}$ . Офер (Angular correlations of gamma ray cascades following the decay of  $Eu^{152}$ . Ofer S.), Nucl. Phys., 1957, 4, № 3, 477—487 (англ.).

Измерена угловая корреляция  $\gamma$ -квантов, испускаемых в пяти каскадных переходах при распаде  $Eu^{152}$  путем  $\beta$ -распада и К-захвата. Найдена функция корреляции. Результаты исследования позволили определить значения спина ядра в возбужденных состояниях и порядки мультипольностей  $\gamma$ -переходов и дают основания полагать, что уровни 1082 и 1226 кэв  $Sm^{152}$  следует интерпретировать как коллективные вибрационные уровни. Уровни с  $E$  122 и 244 кэв интерпретируются как вращательные. Эксперим. данные рассматриваются в свете коллективной модели Бора, допускающей деформацию ядер. Приведена схема распада  $Eu^{152}$ .

Б. Шахбазян

38586. Исследование  $\gamma$ -лучей, возникающих при захвате тепловых нейтронов ядрами некоторых редкоземельных элементов. Скляревский В. В., Степанов Е. П., Обиняков Б. А., Атомная энергия, 1958, 4, № 1, 22—25

С помощью люминесцентного спектрометра измерены спектрометры  $\gamma$ -лучей, сопровождающих захват тепловых нейтронов ядрами  $Cd^{153}$ ;  $Ce^{141}$ ;  $Ce^{141}$ . Найденны  $\gamma$ -линии с  $E$  (в кэв): 102 ( $Gd^{153}$ ); 145 ( $Ce^{141}$ ); 320 ( $Cr^{51}$ ), 480 ( $B^{10}$  ( $n, \alpha$ )  $Li^7$ ) и 662 ( $Cs^{137}$ ). Измерены сечения захвата  $Eg$ ;  $Hf$ ;  $Gd$ . Основной вклад в сечение  $Eg$  вносит  $Eg^{167}$ , переходящий в четно-четное ядро. В случае  $Hf$  основной вклад в сечение вносит  $Hf^{177}$ .  $\gamma$ -Спектр захвата нейтронов  $Hf$  интерпретируется как излучение, соответствующее переходам между вращательными уровнями.  $\gamma$ -Лучи с  $E$  79 и 180 кэв приписаны р-ции  $Gd^{157}(n, \gamma)Gd^{158}$ , а излучения с  $E$  89 и 196 кэв соответствуют:  $Gd^{155}(n, \gamma)Gd^{156}$ . Переходам приписаны мультипольности.

Г. Соколик

38587. Взаимообратные реакции. Симонс (The inverse reactions  $B^{11}(p, \gamma)C^{12}$  and  $C^{12}(\gamma, p)B^{11}$ . Simons Lennart. Comment. phys-math. Soc. scient. fennica, 1957, 20, № 3, 14 pp., ill.) (англ.).

Для того чтобы сформулировать понятие общих промежуточных каналов для взаимнообратных р-ций  $B^{11}(p, \gamma)C^{12}$  и  $C^{12}(\gamma, p)B^{11}$ , вычисляются сечения р-ции  $B^{11}(p, \gamma)C^{12}$  с помощью принципа детального равновесия. Последний может быть сформулирован как соотношение для сечений двух процессов  $a + A \rightarrow B + b$  и  $b + B \rightarrow A + a$ :  $(2I_A + 1)(2I_a + 1)P_a^2\sigma_{A \rightarrow B} = (2I_B + 1)(2I_b + 1)P_b^2\sigma_{B \rightarrow A}$ . Сечения, полученные этим способом, сравниваются с эксперим. значениями сечений в интервале  $\sim 2$  Мэв. Показано, что общие каналы включают большую часть сечений следующих из эксперимента для  $B^{11}(p, \gamma)C^{12}$ , но малую часть экспе-



риментально определяемых сечений  $C^{12}(\gamma, p)B^{11}$ , что связано с большим выходом протонов около «гигантского резонанса».

Г. Соколик  
38588. Измерение сечения реакции  $U^{238}(n, 2n)U^{237}$ . Шерман Л. Е., Атомная энергия, 1958, 4, № 1, 87—88

Исследовалась р-ция  $U^{238}(n, 2n)U^{237}$ . Для измерения использовался счетчик с 4л-геометрией.  $T_{1/2}$   $U^{237}$  найден равным 6,5 дня. Продукты деления р-ции  $(n, 2n)$  выделялись методом эфирной экстракции. Г. Соколик

38589. Продольная поляризация  $\beta$ -частиц. Кавана, Тернер, Колман, Гард, Ридли (On the longitudinal polarization of  $\beta$ -particles. Cavanagh P. E., Turner J. F., Coleman C. F., Gard G. A., Ridley B. W.), Philos. Mag., 1957, 2, № 21, 1105—1112 (англ.).

Приводятся данные, касающиеся поляризации  $\beta$ -частиц  $Co^{60}$ . Исследование поляризации осуществлялось рассеянием поперечно поляризованных электронов на тонких Au-фольгах. Известно, что одним из следствий несохранения четности при слабых взаимодействиях является тот факт, что при  $\beta$ -распаде спин электрона должен быть направлен по направлению или против вектора импульса, т. е. электрон продольно поляризован. Чтобы сделать электрон поперечно поляризованным, авторы пропускали пучок электронов через скрещенные электр. и магнитное поля с отношением  $E/H = \beta$ . Электроны с данным  $\beta$  проходят через такие поля неотклоненными, но их спин поворачивается. Величина поляризации, наблюдаемая авторами, находится в согласии с теорией 2-компонентного нейтрино (продольно поляризованного). Эксперимент показал также, что  $\beta$ -частицы поляризованы обратно направлению движения.

Ю. Требуховский  
38590. О несохранении четности при распадах странных частиц. Деллапорта, Феррари (On parity non-conservation in the decay of strange particles. Dellaporta N., Ferrari F.), Nuovo cimento, 1957, 5, № 6, 1793—1796 (англ.).

В связи с опытами, показавшими несохранение странственной четности в слабых взаимодействиях, обсуждается вопрос о сохранении четности в распадах гиперонов. Эффекты, связанные с несохранением четности, могут проявиться в появлении характерной асимметрии в угловом распределении продуктов распада гиперонов вида  $I(\Theta) = \frac{1}{2}(1 + A_1 \cos \Theta)$ , где  $\Theta$  — угол между импульсами  $\pi$ -мезона (в системе покоя гиперона) и гиперона. Однако отсутствие асимметрии не обязательно должно означать, что четность гиперона при образовании имеет определенное значение. До сих пор наблюдалось несохранение четности в р-циях с легкими частицами, а также, по-видимому, в р-циях распада  $K$ -мезонов с  $m-966$  ме.

В. Карпман  
38591. О взаимодействии  $\Lambda$ -нуклон и энергии связи легких гиперядер. Деллапорта, Феррари (On the  $\Lambda$ -nucleon force and the binding energy of the light hyperfragments. Dellaporta N., Ferrari F.), Nuovo cimento, 1957, 5, № 1, 111—122 (англ.).

Сделана попытка построить теорию сил, связывающих  $\Lambda$ -частицы с  $2181$  ме с ядерным в-вом, что ведет к образованию гиперядер. Предполагается, что взаимодействие между  $\Lambda$ -частицей и нуклоном вызвано не только обменом единичными  $K$ -мезонами, но и обменом парами  $\pi$ -мезонов. Авторы рассматривают р-ции  $N \rightarrow K + \Lambda$  и  $\Lambda \rightarrow K + N$  как результат обмена двумя  $\pi$ -мезонами. Получено удовлетворительное, по мнению авторов, согласие. Проводится сравнение полученных результатов с опытными значениями энергии связи легких гиперядер.

С. Матиния

См. также: Элементарные частицы, атомное ядро  
38572, 38596, 38598. Радиоактивные изотопы 38827, 38828, 38842

## АТОМ

Редактор Н. М. Яшин

38592. Профиль линий Бальмера под воздействием ударов ионов и электронов. Эккер (Das Profil der Balmer-Linien unter der Einwirkung von Ionen- und Elektronenstößen. Ecker G.), Z. Naturforsch., 1957, 12a, № 6, 517—518 (нем.).

Показывается, что при расчете уширения линий Бальмера в плазме необходимо учитывать помимо воздействия ионов влияние электронов. А. Алмазов

38593. Селективное отражение от паров ртути при высоких давлениях. Голт, Уэлш (Selective reflection from mercury vapor at high pressures. Galt J. A., Welsh H. L.), Canad. J. Phys., 1957, 35, № 1, 98—113 (англ.).

Исследовано селективное отражение от паров Hg в области линии 2537 Å (на  $500$  см $^{-1}$  в обе стороны) при давл. 41—340 атм. Непрерывный спектр водорода получался с помощью разрядной трубки с внутренними электродами при напряжении 3000 в, силе тока 1 а. При вычислении плотности атомов Hg при больших давлениях учитывалось образование молекул Hg $_2$ . Приводится зависимость отражающей способности от волнового числа для различных давлений Hg. При увеличении давления контур линии расширяется, а максимум несколько перемещается. Наибольшее отражение наблюдается при 80 атм. Рядом с основным максимумом отражения наблюдается второй максимум, обусловленный наличием молекул Hg $_2$ , затрудняющий колич. трактовку полученных результатов. Пользуясь классич. выражением для аномальной дисперсии и ур-нием Френеля для отражающей способности, были построены контуры линий отражения для различных давлений, считая силу осциллятора  $f$  и постоянную затухания  $\gamma$  — переменными величинами. Из сравнения с эксперим. данными получено, что величина  $f$  при больших давлениях равна приблизительно половине значения ее для свободного атома, а  $\gamma$  пропорциональна плотности атомов. Описано исследование селективного отражения на линии Hg 1850 Å и заново разобраны эксперим. данные, полученные ранее (Welsh H. L. и др., Canad. J. Research, 1950, A28, 93). Показано, что эти данные не противоречат результатам, полученным в настоящей работе.

Ю. Донцов  
38594. О механизме образования непрерывного фона в спектре излучения горячих газов. Биберман Л. М., Романов В. Е., Оптика и спектроскопия, 1957, 3, № 6, 646—648

Рассматривается образование сплошного фона в спектре излучения горячих газов вследствие излучения электрона во время его движения в поле нейтр. атома. Используя борновское приближение для волновых функций и считая, что распределение плотности заряда носит водородоподобный характер, авторы произвели расчет коэф. поглощения для случая тяжелых атомов Hg. Вычисленные плотности излучения для некоторых Hg-ламп сверхвысокого давления хорошо согласуются с эксперим. данными.

Ю. Донцов  
38595. Линии  $L_{\beta}$  и  $L_{\gamma}$  в спектрах Cu и Zn. Румянцев И. А., Корсунский М. И., Изв. АН СССР. Сер. физ., 1957, 21, № 10, 1435—1437

Исследовано существование у Cu и Zn в твердом состоянии переходов  $L_{II}, III - N_I$ . Изучался вид спек-



тров в зависимости от т-ры анода и длительности его работы. Работа проводилась на светосильном вакуумном спектрографе с изогнутом кристаллом слюды. При низких т-рах анода линии  $L_{\alpha,1,2}$  и  $L_{\beta,1}$  оказались двойными, при этом коротковолновые компоненты соответствуют линиям  $L_{\beta,1}$  и  $L_{\gamma,1}$ . По мере окисления поверхности интенсивность их уменьшается, что связано с переходом  $N_1$ -электронов к кислороду. Ю. Донцов

38596. Сверхтонкая структура  $5^2P_{1/2}$  состояния  $In^{115}$  и  $In^{113}$ . Сверхтонкие аномалии для стабильных изотопов индия. Эк, Лурьо, Куш (Hfs of the  $5^2P_{1/2}$  state of  $In^{115}$  and  $In^{113}$ : hfs anomalies in the stable isotopes of Indium. Eck T. G., Lurio A., Kusch P.) Phys. Rev., 1957, 106, № 5, 954—957 (англ.)

Сверхтонкое расщепление  $\Delta v$   $5^2P_{1/2}$  состояния атомов  $In^{115}$  и  $In^{113}$  измерено методом магнитного резонанса в атомном пучке;  $\Delta v(In^{115}) = 11409,7506 \pm 0,0020$ ,  $\Delta v(In^{113}) = 11385,4300 \pm 0,0020$  Мгц. Используя отношения постоянных магнитного взаимодействия  $a$  и отношение для ядерных  $g$ -факторов (РЖХим, 1958, 6875), определены эксперим. величины сверхтонкой аномалии  $\Delta(P_{1/2}) = (7,5 \pm 1,3) \cdot 10^{-6}$ ,  $\Delta(P_{3/2}) = -(23,8 \pm 1,3) \cdot 10^{-6}$ . Вычислено теоретич. значение аномалии для  $P_{1/2}$ -электрона, причем во внимание принималось только распределение электр. заряда по ядерному объему.  $\Delta$  (теор.)  $= 1,41 \cdot 10^{-3} \delta R/R$ , где  $\delta R/R$  — относительное изменение радиуса ядра от  $In^{113}$  к  $In^{115}$ . Величина  $\delta R/R$  получена из сравнения теоретич. и эксперим. значений разности  $\Delta(P_{1/2}) - \Delta(P_{3/2})$ ,  $\delta R/R = 3,66 \cdot 10^{-3}$ .

Н. Яшин

38597. Сверхтонкая структура  $5^2P_{3/2}$  состояния  $In^{115}$  и  $In^{113}$ . Окутупольные взаимодействия для стабильных изотопов индия. Эк, Куш (Hfs of the  $5^2P_{3/2}$  state of  $In^{115}$  and  $In^{113}$ : octupole interactions in the stable isotopes of Indium. Eck T. G., Kusch P.), Phys. Rev., 1957, 106, № 5, 958—964 (англ.)

Методом магнитного резонанса в атомном пучке измерены величины сверхтонкого расщепления (в нулевом поле) состояния  $5^2P_{3/2}$  изотопов  $In^{115}$  и  $In^{113}$ . Определено отношение квадратурных моментов  $Q(In^{115})/Q(In^{113}) = 1,0138236 \pm 0,0000013$ . Найденные постоянные октупольного взаимодействия  $c'(In^{115}) = 0,001702 \pm 0,000035$  и  $c'(In^{113}) = 0,001728 \pm 0,000045$  Мгц. Оценки октупольных моментов дают следующие величины  $\Omega(In^{115}) = 0,565 \pm 0,012$  и  $\Omega(In^{113}) = 0,574 \pm 0,015$  (в  $eh/2Mc \times 10^{-24}$  см<sup>2</sup> ед. лнхх). Н. Яшин

38598. Сверхтонкая структура и квадратурный момент лантана-139. Дин Юй (Hyperfine structure and quadrupole moment of lanthanum-139. Ting Yu), Phys. Rev., 1957, 108, № 2, 295—304 (англ.)

Методом магнитного резонанса в атомном пучке измерена сверхтонкая структура основного состояния  $5d_{5/2}^2 2D_{3/2}$ ,  $5/2$   $La^{139}$ . Величины интервалов (в Мгц) равны: 1) для  $J = 5/2$   $v_1(F = 6 - F = 5) = 1120,902 \pm \pm 0,005$ ;  $v_2(F = 5 - F = 4) = 912,793 \pm 0,005$ ;  $v_3(F = 4 - F = 3) = 716,288 \pm 0,003$ ;  $v_4(F = 3 - F = 2) = 529,090 \pm 0,010$ ; 2) для  $J = 3/2$   $v_5(F = 5 - F = 4) = 737,967 \pm 0,015$ ;  $v_7(F = 4 - F = 3) = 551,987 \pm 0,005$ ;  $v_8(F = 3 - F = 2) = 391,603 \pm 0,010$ . Определены постоянные дипольного магнитного (A), квадратурного электрического (B) и октупольного магнитного (C) взаимодействий. Для уровня  $2D_{5/2}$   $A = 182,1706 \pm \pm 0,0006$ ;  $B = 54,213 \pm 0,014$ ;  $C = (-0,6 \pm 1,0) \cdot 10^{-3}$ . Для уровня  $2D_{3/2}$   $A = 141,1959 \pm 0,0016$ ;  $B = 44,781 \pm \pm 0,014$  и  $C = (0,15 \pm 0,44) \cdot 10^{-3}$  Мгц. Квадратурный

момент ядра  $La^{139}$  с поправкой Стерхаймера равен  $(0,268 \pm 0,010) \cdot 10^{-24}$  см<sup>2</sup>. Н. Яшин

См. также: Ионизация 38570. Столкновение частиц 38572

## МОЛЕКУЛА. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Редакторы Д. А. Бочвар, А. А. Мамычев

38599. Применение дисперсии энергии в качестве критерия точности вариационного метода. Лепер Д. П., Чернавский Д. С., Ж. эксперим. и теор. физ., 1957, 33, № 5, 1311—1312

Предлагается использовать для оценки ошибки в энергии, получаемой за счет неточности пробной функции, дисперсию энергии на пробной функции. Предложение иллюстрируется на примере определения основного состояния системы. Показывается, что отклонение пробной функции  $\Psi$  от собственной  $\Psi_0$  гамма-функции  $H$ , равное  $\delta^2 = \|\Psi - \Psi_0\| < D/(E_1 - E_0)^2$  (1), где  $D$  — дисперсия энергии в состоянии  $\Psi$  ( $D = (\Psi, H^2\Psi) - (\Psi, H\Psi)^2$ ),  $E_1$  и  $E_0$  — точные собственные значения оператора  $H$ . Для абс. ошибки в энергии  $\Sigma_1 = (\Psi, H\Psi) - E_0$  и для относительной ошибки  $\sigma = \Sigma_1/(\Psi, H\Psi)$  получены следующие соотношения:  $\Sigma_1^2 < \delta^2 \Sigma_2$ , где  $\Sigma_2 = D$  (с точностью до членов  $\sim \delta^2$ );  $\sigma^2 < D^2/(\Psi, H\Psi)^2(E_1 - E_0)^2$  (с точностью до членов  $\sim \delta^4$ ). При использовании неравенства (1) получена более грубая оценка для относительной ошибки  $\sigma < V D/(\Psi, H\Psi)$ . Для первого приближения Хилерааса к основному состоянию атома гелия вычисления дают  $\sigma < 11\%$ . Соответствующий расчет для приближения Плато к основному состоянию атома лития, как указывают авторы, привел к неразумно большим результатам. И. Станкевич

38600. Теоретическая химия: взгляд в прошлое и перспективы. Крайг (Theoretical chemistry: looking before and after. Craig D. P.), Chemistry and Industry, 1958, № 1, 3—7 (англ.)

Популярная лекция.

38601. Гёттингенская программа табулирования интегралов. Прёйсе (Das Göttinger Integralprogramm. Preuss H.), Z. Elektrochem., 1957, 61, № 8, 924—925 (нем.)

Сообщение о задачах и содержании четырех томов справочных таблиц по интегралам, необходимым в квантовых расчетах. I том вышел в 1956 г. (в издании Springer, 1956/1957), II — в печати, III и IV подготавливаются к печати. Д. Б.

38602. Одноцентровые интегралы взаимодействия в методе молекулярных орбит. Колос (On the one-centre interaction integrals in the molecular orbital method. Kolos Włodzimierz), Acta phys. polon., 1957, 16, № 4, 299—301 (англ.)

Вместо обычно употребляемой в методе МО 2-электронной волновой функции  $\Phi_{nn} = \varphi_n(1)\varphi_n(2)$  автор предлагает использовать волновую функцию  $\Psi_{nn} = N_{nn}\varphi_n(1)\varphi_n(2)$ , учитывая корреляцию электронов. Одноцентровый интеграл взаимодействия представляется в виде

$$(aa/aa) = \iint \varphi_a^*(1)\varphi_a^*(2)r_{12}\varphi_a(1)\varphi_a(2)d\tau_1d\tau_2 / \iint \varphi_a^*(1)\varphi_a^*(2)r_{12}^2\varphi_a(1)\varphi_a(2)d\tau_1d\tau_2. \quad (1)$$

Вычисленные значения  $(aa/aa)$  по этой ф-ле при использовании  $2p\pi$  АО для атомов N, C и O совпадают с точностью до 1-го десятичного знака с соответствующими значениями  $I_a - A_a$ , определяемыми экспериментально ( $I_a$  — потенциал ионизации, а  $A_a$  — электрон-

ное сродство атома в соответствующем валентном состоянии). И. Станкевич

**38603.** Применение теории связи в неорганической химии. Хартман (Anwendung der Bindungstheorie in der anorganischen Chemie. Hartmann H., Z. Elektrochem., 1957, 61, № 8, 908—913 (нем.))

Анализ применений в неорганич. химии электростатич. представлений, исходящих от Косселя и Магнуса и получивших в последнее время дальнейшее развитие в форме теории поля лигандов, использующей методы квантовой механики, теории возмущений и методы теории представлений групп. В области неорганич. комплексных соединений успешное применение этих методов привело к созданию нового обширного раздела мол. спектроскопии. Автор полагает, что и в области магнитных свойств комплексных соединений применение теории кристаллич. поля позволяет объяснить основные факты, включая факт существования плоских комплексов с координационным числом 4. Сложность разнообразных случаев хим. связи автор подразделяет на 3 класса: электровалентных, ковалентных и смешанного типа связей, причем в последнем случае в качестве приближения применимы как методы теории электровалентной, так и методы теории ковалентной связи; однако автор подчеркивает, что в то время как расчеты методами теории электровалентной связи сравнительно просты и могут быть приводимы до конца, расчеты методами теории ковалентной связи настолько сложны и трудоемки, что получение надежных значений энергии чрезвычайно затруднено. Д. Бочвар

**38604.** Электронная структура диборана. Ямадзак (Electronic structure of diborane. Yamazaki Masatoshi, J. Chem. Phys., 1957, 27, № 6, 1401—1404 (англ.))

Методом МО ЛКАО с самосогласованием (Roothaan C. C. J., Revs. Modern Phys. 1951, 23, 69) рассчитана молекула  $B_2H_6$ . Учитывались 12 электронов: 2s- и 2p-электроны атомов В и 1s-электроны атомов Н. Приняты параметры молекулы, найденные при электронографич. исследовании (Hedberg K. W., Schomaker J. Am. Chem. Soc., 1951, 73, 1482). ЛКАО, построенные из 14 АО, приведены по симметрии  $D_{2h}$ . В качестве АО взяты слейтеровские функции с  $Z$  (эфф.) = 2,6 для В и 1 для Н. Найлены выражения МО и их энергии (в эв): —23,47; —19,27; —17,26; —16,58; —15,40; —13,83 (занятые); 2,62; 4,27; 4,65; 9,17; 14,31; 16,36; 87,5; 287,5. На каждой из занятых орбит находится по 2 электрона, так что полная электронная энергия равна —28,76 ат. ед. Вычисленная энергия диссоциации (0,29 ат. ед.) плохо согласуется с опытной (0,816 ат. ед. при теплоте атомизации бора 96 ккал и теплоте образования  $B_2H_6$  7,5 ккал/моль). Найлены следующие заселенности атомов (РЖХим, 1956, 53602, 70888; 1957, 69): Н (конеч.)<sup>0,99</sup>, Н (мостик.)<sup>1,24</sup> (2 s)<sup>0,79</sup>, (2 p<sub>x</sub>)<sup>1,11</sup> (2 p<sub>y</sub>)<sup>0,68</sup> × (2 p<sub>z</sub>)<sup>0,20</sup>; заряды у Н (конеч.) + 0,01 е; Н (мостик.) — 0,24 е; В + 20,22 е; заселенности областей перекрывания (Н<sub>1</sub>, В<sub>1</sub>) 0,85; (В<sub>1</sub>, В<sub>2</sub>) 0,34; (Н<sub>1</sub>, В<sub>2</sub>) — 0,12; (Н (мостик.) В<sub>2</sub>) 0,39; (Н<sub>1</sub>, Н<sub>2</sub>) 0,02; (Н<sub>1</sub>, Н<sub>3</sub>) = (Н<sub>1</sub>, Н<sub>4</sub>) 0; (Н<sub>1</sub>, Н<sub>4</sub>) (мостик.) — 0,07 (Н (мостик.), Н (мостик.)) — 0,27. Приведены значения ряда интегралов. М. Дяткина

**38605.** Теоретическое изучение гетероциклических азотсодержащих соединений. II. Молекулярные диаграммы и канцерогенные активности некоторых моно- и дибензкарбазолов. Фернандес-Алонсо, Вила, Доминго (Theoretical study of nitrogen heterocycles. II. Molecular diagrams and carcinogenic activities of some mono- and dibenzocarbazoles. Fernandez-Alonso J. I., Vila L. Carbonell,

Domingo R.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 2, 5839—5844 (англ.))

Методом ЛКАО—МО без учета перекрывания рассчитаны молекулярные диаграммы и энергия локализации 1,2-(I), 2,3-(II), 3,4-бензкарбазолов (III) и 2,3,4,7-(IV), 1,2,7,8-(V), 3,4,5,6-дибензкарбазолов (VI). Использовались параметры:  $\alpha_N = \alpha_C + \beta_{CC}$ ,  $\beta_{CN} = \beta_{CC}$  ( $\alpha$  — кулоновский,  $\beta$  — резонансный интеграл). Электрофильное замещение должно предпочтительно осуществляться в положениях: 1 (I); 3 (II); 8 (III); 1,8 (IV); 3,6 (V); 2,7 (VI); нуклеофильное 4'; 4; 1'; 4,5; 4,5; 2,7; радикальное 4; 4'; 2; 4,5; 3,6; 2,7' (цифры без штрихов нумеруют атомы углерода в кольцах, примыкающих к пиррольному кольцу; штрихи относятся к кольцам, непосредственно не примыкающим к пиррольному кольцу). Сравнение молекулярных диаграмм I—VI и их канцерогенных свойств показывает, что канцерогенная активность растет вместе с увеличением порядка связи  $P_K$  и  $\pi$ -электронной плотности  $q_K$  для К — области (фенантреноподобная область) бензкарбазолов. Корреляция между канцерогенной активностью и энергиями локализации К — области менее определенная. Часть I см. РЖХим, 1957, 65463. Е. Никитин

**38606.** Сверхсопряжение и индуктивный эффект в отрицательных 1-метил-полиенил-ионах. Бауман, Хойтинк (Hyperconjugation and induction in 1-methyl-polyenyl negative ions. Bouman N., Hoijtink G. J.), Recueil trav. chim., 1957, 76, № 9-10, 841—847 (англ.))

В рамках простого метода МО с учетом неортогональности соседних АО (Chirgwin B. H., Coulson C. A. Proc. Roy. Soc. London, 1950, A201, 196) при допущении, что  $\beta(H_2, C_{метил}) = 2,5 \beta$ ,  $\beta(C_{метил}, C_1) = 0,7 \beta$ ,  $\rho(H_2, C_{метил}) = \beta(H_2, C_{метил}) / \beta = S(H_2, C_{метил}) / S = 2,5$ ,  $\rho(C_{метил}, C_1) = 0,7$ ,  $\alpha(H_2) = \alpha - 0,5(\beta - S\alpha)$ ,  $\alpha(C_{метил}) = \alpha - 0,1(\beta - S\alpha)$  и при использовании некоторых других ранее (Pullman A., т-те и др., Bull. soc. chim. France, 1950, 591; РЖХим, 1955, 8991) применявшихся допущений исследовано сравнительно влияние метильного замещения в положении 1 на распределение зарядов в отрицательных аллилпентадиенил- и гептапентадиенил-ионах. Результаты расчетов для эффекта сверхсопряжения и для индуктивного эффекта качественно одинаковы. Д. Б.

**38607.** Электронная структура и спектры азотсодержащих гетероциклов. Матага, Нисимото (Electronic structure and spectra of nitrogen heterocycles. Mataga Noboru, Nishimoto Kiti-suke), Z. phys. Chem. (BRD), 1957, 13, № 3-4, 140—157 (англ.))

В рамках полуэмперич. метода ЛКАО МО с учетом самосогласования и взаимодействия конфигураций рассчитаны  $\pi$ -электронные МО и уровни энергии пиридина (I), пиазина (II) и сим-триазина (III). Диагональные матричные элементы (МЭ) остова  $\alpha_\mu$  палагались равными  $-I_\mu$  ( $I_\mu$  — потенциал ионизации атома  $\mu$  в валентном состоянии), недиагональные МЭ для соседних атомов  $\beta_{CC} = -1,388$  эв,  $\beta_{CN} = -2,576$  эв, а недиагональные МЭ для несоседних атомов равны нулю. Интеграл взаимодействия электронов ( $\mu | v$ ) аппроксимировался функцией вида  $(\mu | v) = e^2 / (a + r_{\mu v})$  ( $r_{\mu v}$  — расстояние между атомами  $\mu$  и  $v$ ), в которой константа  $a$  определялась из условия равенства величины  $e^2/a$  разности средних величин потенциала ионизации  $I_\mu$  и сродства к электрону  $A_\mu$  атомов  $\mu$  и  $v$ . Расположение уровней энергии для I, II и III в общих чертах совпадает с расположением, рассчитанным по простейшему методу МО с кулоновским интегралом азота



$n = \alpha_c + 0,5 \beta$ . Однако расщепление уровней, связанное с введением гетероатома, различно. Вычисленные потенциалы ионизации меньше эксперим. величин, что, возможно, обусловлено неучетом взаимодействия между  $\pi$ -электронами и несвязывающими электронами. Рассчитанные силы осцилляторов для длинноволновых переходов находятся в хорошем согласии с эксперим. величинами. Увеличение интенсивности полосы 1-го электронного перехода для I, II и III по сравнению с соответствующими углеводородами объясняется смешиванием некомбинирующего (с основным) состояния (напр.  $1B_{2u}$  для бензола) с комбинирующим состоянием ( $E_{1u}$ ). Полуэмпирич. методом МО без учета самосогласования рассчитаны уровни энергии акридина (IV) и фаназина с  $\alpha_{IV} = \alpha_c + 0,5 \beta$ . Построена корреляционная диаграмма энергий МО антрацен — акридин — фаназин. Увеличение интенсивностей длинноволновых переходов также объясняется взаимодействием конфигураций в возбужденных состояниях. Е. Никитин

38608. Приближение центрального поля для  $NH_3$  и  $H_2O$ . Баньярд, Марч (Central-field approach for  $NH_3$  and  $H_2O$ . Banyard K. E., March N. H.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 4, 977—978 (англ.)

Сообщаются некоторые дополнительные результаты, полученные при рассмотрении электронных оболочек молекул  $NH_3$  и  $H_2O$  в приближении центрального поля (предыдущие работы авторов см. РЖХим, 1958, 13487, 35092). Введение для  $2p_z$ -функции нового варьируемого эффективного заряда, отличного от эффективного заряда остальных  $2p$ -орбит, дает понижение полной энергии молекулы  $NH_3$  только на 0,001 ат. ед. Приближение центрального поля дает для равновесной длины связи N—H значение 1,80 ат. ед. Эксперимент: 1,91 ат. ед. Отмечается, что наиболее точные результаты в приближении центрального поля могут быть получены путем составления и решения соответствующих ур-ний Хартри — Фока. Т. Ребане

38609. Об электронной модели химического строения молекул. Шигорин Д. Н., Ж. физ. химии, 1956, 30, № 12, 2753—2770

Предложена электронная модель, в основу которой положены следующие принципы: 1) соответствия между порядком хим. связи атомов и распределения электронной плотности в молекуле как по величине, так и по характеру распределения ее в пространстве; 2) максим. обобществления движения валентных электронов в молекуле и 3) периодич. взаимодействия электронов с антипараллельными спинами. В рамках предложенной модели рассматривается взаимодействие как  $\pi$ -электронов между собой, так и  $\pi$ -электронов с  $\sigma$ -электронами. Для эффективного проявления  $\sigma$  —  $\pi$ -сопряжения согласно автору необходимо осуществление следующих условий: необходимо, чтобы ось недеформированного  $\sigma$ -электронного облака лежала в плоскости, перпендикулярной оси  $\pi$ -электронного облака; отрицательный конец диполя  $\sigma$ -сопряженной связи должен быть обращен к  $\pi$ -электронной системе и природа  $\pi$ -сопряженной связи и геометрия. особенности строения молекулы должны обеспечивать возможность деформации  $\sigma \rightarrow \pi$ . Свойства связей, а также атомов в соединениях с сопряженными связями, когда их природа одинакова, могут быть определены из ур-ния  $S = S_0 \mp \Delta S_n \pm \Delta S_{n1} / 6 \mp \Delta S_{n2} / 72$ , где  $n$ ,  $n_1$  и  $n_2$  — соответственно числа  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -атомов, взаимодействующих с данным атомом или данной связью. Для молекул с гетероатомами это ур-ние имеет вид:  $S = S_0 Z_x / Z_c \pm \Delta S (n - m + Z_x / Z_c) \mp (\Delta S / 6) (n_1 - m_1 + Z_x m_1 / Z_c) \pm (\Delta S / 72) (n_2 - m_2 + Z_x m_2 / Z_c)$ , где  $n$ ,  $n_1$ ,  $n_2$  — соответственно общее число  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -соседей,  $m$ ,  $m_1$ ,  $m_2$  —

соответственно числа  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -гетероатомов, а  $Z_x$ ,  $Z_c$  — соответственно электроотрицательности гетероатомов и атома углерода. Дано также обобщение приведенного ур-ния с учетом возможно  $\sigma$  —  $\pi$ -взаимодействия.

В. Алексанян

38610. Спектры поглощения и устойчивость комплексных ионов. Вильямс (The absorption spectra and stability of complex ions. Williams R. J. P.), J. Chem. Soc., 1956, Jan., 8—15 (англ.)

Рассмотрены различные теории строения комплексных ионов, в частности теория кристаллич. поля. Основным недостатком этой теории автор считает то, что она не является абс. методом, и использует в своих расчетах параметр  $Q$ , не поддающийся достаточно точному вычислению. Эта теория не позволяет также понять аномалии в положении тех или иных лигандов (Л) в спектральных рядах. Автор пытается объяснить имеющийся эксперим. материал по хим. и спектроскопич. свойствам комплексных соединений, исходя из теории Ван-Флека (Van Vleck, J. Chem. Phys., 1935, 3, 807), учитывая, помимо электростатич. взаимодействия центрального иона с Л возможность образования ковалентной связи. МО  $\sigma$ - и  $\pi$ -электронов центрального иона представляются в виде  $\sigma d\gamma = (1 - \alpha^2)^{1/2} d_\gamma + \alpha f(\sigma)$  (связывающая),

$\sigma d_\gamma^* = \alpha d_\gamma - (1 - \alpha^2)^{1/2} f(\sigma)$  (разрыхляющая),  $\pi d_\epsilon = 3d_\epsilon + (1 - \beta^2)^{1/2} f(\pi)$  (связывающая),  $\pi d_\epsilon^* = (1 - \beta^2)^{1/2} d_\epsilon - \beta f'(\pi)$  (разрыхляющая), где коэф. «смещения»  $\alpha$  и  $\beta$  определяются из условия минимума потенциальной энергии комплексного иона и приближается по своим значениям к единице с уменьшением разницы в числах электронов, занимающих связывающие и разрыхляющие орбиты. Следовательно, ковалентный характер связей в комплексном ионе растет с уменьшением числа электронов, занимающих у разрыхляющие орбиты. Другим фактором, определяющим ковалентный характер координационных связей, является сродство к электрону (ЭС) АО, образующих молекулярные. Чем ближе они по ЭС, тем более ковалентны связи. Учитывая, что в общем случае сродство к электрону  $\sigma$ -орбит Л больше, чем у  $d_\gamma$ -орбит центрального иона, можно

понять почему ковалентный характер комплекса и его прочность растут с увеличением потенциала ионизации катиона (правило Ирвинга — Вильямса). Автором рассмотрено также влияние  $\pi$ -связей на прочность и стереохимию комплексных соединений. Показано, в частности, возрастающая роль этого фактора в комплексах с Л-анионами, играющими роль доноров  $\pi$ -электронов. Развитые представления применены для рассмотрения спектров поглощения комплексных ионов. Наблюдающиеся полосы интерпретируются как переходы из нижних орбит  $\pi d_\epsilon$  и  $\pi d_\epsilon^*$  на верхних уровни  $\sigma d_\gamma$  и  $\sigma d_\gamma^*$ . Показано, что интенсивность таких переходов, определяющаяся степенью нарушения запрета, тем больше, чем больше способность Л к отдаче  $\sigma$ -электронов и чем больше потенциал ионизации катиона. Этот вывод хорошо согласуется с эксперим. данными. Поскольку с повышением ковалентного характера  $\sigma d_\gamma$ -связей энергия перехода  $\pi d_\epsilon^* \rightarrow \sigma d_\gamma$  растет, в спектрах комплексных соединений с соответствующими Л при прочих равных условиях должно наблюдаться гипсохромное смещение полос. Такой же эффект должен наблюдаться в случаях комплексов с ненасыщ. Л, действующими как акцепторы электронов, поскольку взаимодействие свободных  $\pi$ -орбит Л с  $d_\epsilon$ -состояниями понижает энергию последних. Напротив, в случае Л, являющихся донорами  $\pi$ -электронов, последние накапливаются на разрыхляющих орбитах  $\pi d_\epsilon^*$ , что облегчает их возбуждение на  $\sigma d_\gamma$ -орбиты. В результате, в спектрах [должно наблю-



даться батохромное смещение полос поглощения. Выводы автора согласуются с эксперим. данными.

В. Александрия

**38611.** Ультрафиолетовые спектры и электронная структура комплексов металлов. I. Хлорамминнокомплексы  $\text{Co}(3+)$ . Накамото, Фудзита, Кобаяси, Цутида (Ultraviolet spectra and electronic structure of metallic complexes. I. Chloroammine cobalt (III) complexes. Nakamoto Kazuo, Fujita Junnosuke, Kobayashi Masahisa, Tsuchida Ryutaro), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 2, 439—444 (англ.)

Метод, аналогичный предложенному ранее (РЖХим, 1956, 46006), применен к комплексам  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_{6-n}\text{Cl}_n]^{3-n}$  с  $n = 0, 1$  и  $2$  с целью объяснения происхождения 1-й, 2-й, 3-й и специфичной полос в спектрах поглощения. Матричные элементы  $H_{ij}$ , выраженные через  $H_{ii}$  и  $H_{jj}$ , взяты для  $\text{Co}(3+)$  из атомного спектра, для Cl приняты равными —11,5 эв для  $\pi$ -и —12 эв для  $\sigma$ -электронов, а для  $\text{NH}_3$  —13 эв. Вычислены энергии МО. Понижение симметрии при переходе от  $n = 0$  к *транс*-дихлораммину (I) вызывает, в согласии с расчетом, расщепление первой полосы на 2, отнесенные к переходам  $2e_g \rightarrow 3a_{1g}$  и  $b_{2g} \rightarrow 3a_{1g}$  (нижние уровни происходят от расщепленного уровня  $f_{2g}$ ). Величина расщепления определяется в основном потенциалом ионизации F, Cl, Br, J. У *цис*-дихлорамминов высшие занятые уровни  $2a_{2g}$ ,  $3b_1$  и  $5a_1$  очень близки, вследствие чего расщепления не наблюдается. Предсказано, что *умранс*-*цис*- $\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$  расщепление должно быть больше, чем у *цис*-*цис*-изомера. Компоненты 3-й полосы в УФ-области I отнесены к переходам  $2e_u \rightarrow 3a_{1g}$  и  $1a_{2u} \rightarrow 3a_{1g}$  (длинноволновая полоса) и  $2e_u \rightarrow 2b_{1g}$  (коротковолновая). У комплексов с разными атомами галогена должно наблюдаться 2 третьих полосы, что подтверждается опытными данными, полученными для  $[\text{CoEn}_2\text{ClBr}]^+$ . Это согласуется с отнесением этих полос к переходам между уровнями лиганда и центрального атома (миграционные полосы). Положение соответствующих уровней показывает, что 3-я полоса у *цис*-комплекса должна лежать при меньших длинах волн, чем у *транс*. Поскольку Co более электроположителен, чем хлор, перенос заряда, обуславливающий 3-ю полосу, приводит к возбужденному состоянию, менее ионному, чем основное. Поэтому основное состояние в большей мере стабилизируется полярным *p*-рителем, так что следует ожидать гипсохромного смещения 3-й полосы в таких *p*-рителях.

М. Дяткина

**38612.** Теория спектров поглощения комплексных соединений ванадия (3+) тригональной симметрии. Хартман, Фурлани, Бюргер (Theorie der Absorptionsspektren komplexer Vanadin (III) — Verbindungen mit trigonaler Symmetrie. Hartmann Hermann, Furlani Claudio, Bürger Alex), Z. phys. Chem. (BRD), 1956, 9, № 1-2, 62—73 (нем.)

С помощью теории кристаллич. поля найдено расщепление  $^3P$ - и  $^3F$ -термов ванадия в комплексных ионах  $[\text{V}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  (I) и  $[\text{V}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4)_3]$ . Энергетич. уровни состояний  $A_{1g}$ ,  $A_{2g}$  и  $E_g$  иона ванадия в поле симметрии  $D_{3d}$  вычислены в зависимости от угла  $\beta$  между одной из осей октаэдра и связью VO. Искажение октаэдрич. поля происходит вследствие стерич. препятствий. Вычисление проведено с учетом и без учета взаимосвязи конфигураций и константы силы поля, определенной экспериментально из сдвигов термов конфигурации  $d^2$  иона  $\text{V}^{3+}$ . Из сравнения эксперим. спектров с вычисленными авторы заключают, что отклонение поля от октаэдрического очень мало и  $\beta \approx 2^\circ$ . При этом для I вычисленные частоты полос  $A_{2g} \rightarrow A_{1g}$ ,  $E_g$  и  $A_{2g} \rightarrow A_{2g}$  равны  $1,34 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$

и  $2,83 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$  в сравнении с эксперим. значениями  $1,63 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$  и  $2,35 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ .

Е. Никитин

**38613.** Характер присоединения радикалов к ароматическим и непредельным соединениям. Шварц (The character of bonding of radicals to aromatic and olefinic compounds. Schwarz M.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 1, 40—45 (англ.)

Дан теоретич. анализ процесса присоединения радикалов к ароматич. или олефиновым системам. Найдено, что логарифм сродства рассматриваемых систем к метильному радикалу прямо пропорционален разности энергий  $\pi$ -электронных систем с  $n$  и  $n-1$  электронами (энергии локализации). В тех случаях, когда имеет место изменение величины обменного интеграла,  $\beta$  (напр., в соединениях, структура которых искажена вследствие стерич. препятствий или в структуре которых имеется скрученная двойная связь), изменение логарифма, сродства этих систем к  $\text{CH}_3$  зависит от направления изменения  $\beta$ . Аналогичные закономерности наблюдаются и для *p*-ций присоединения других радикалов. Наблюдаемые факты трактуются в свете представления о кривых отталкивания, обусловленных кулоновским взаимодействием  $\pi$ -электронного облака ароматич. или олефиновой системы с *p*-электроном радикала, и кривых притяжения, обусловленных взаимодействием возбужденной системы (в триплетном состоянии) с радикалом. Показано, что между энергией перехода синглет-триплет и логарифмом сродства систем к одному и тому же радикалу имеет место прямая пропорциональность.

В. Александрия

**38614.** Спектроскопически установленные электронные состояния стабильных и нестабильных форм молекул некоторых акридиновых красителей и катионов флуоресцеина. Цанкер, Митке (Die spektroskopisch nachweisbaren Elektronenzustände der stabilen und metastabilen Molekelform einiger Acridinfarbstoffe und des Fluoresceinkations. Zanker Valentin, Miethke Erich), Z. Naturforsch., 1957, 12a, № 5, 385—395 (нем.)

Для *p*-ров красителей 3,6-диаминакридина, 9-фенил-3,6-диаминакридина, акридинового оранжевого и флуоресцеина концентрации  $10^{-4}$  моль/л получены низкотемпературные кривые поглощения, соответствующие переходам в стабильные синглетные и метастабильные триплетные состояния. Для всех красителей надежно установлены длинноволновые триплет-триплетные переходы в области  $7900-9100 \text{ см}^{-1}$ . Наблюдаемое смещение полос при переходе от одного красителя к другому указывает на делокализацию электронов триплетных состояний. Исследование спектра поглощения флуоресцеина и сравнение его со спектрами красителей дополняет имеющуюся трактовку его триплетных метастабильных состояний.

М. Бродин

**38615.** К вопросу об эффекте Бейкера — Натана. Шуберт, Сунни (Concerning the Baker — Nathan effect. Schubert W. M., Sweeney W. A.), J. Organ. Chem., 1956, 21, № 1, 119—124 (англ.)

Рассмотрены различные физ. (длины связей, энергии резонанса, дипольные моменты, потенциалы ионизации, спектры поглощения) и хим. данные (кинетические и термодинамические), на которых основывались выводы о наличии сверхсопряжения  $\alpha-\text{CH}$  связей с ароматич. системами. Предложено разрешение кажущегося противоречия между физ. данными, не подтверждающими наличия сопряжения этого рода, и хим. данными. Авторы показывают, что это несоответствие является следствием роли *p*-рителя в хим. *p*-циях. Различие хим. поведения соединений с  $\text{CH}_3$ -,  $\text{C}_2\text{H}_5$ -,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ - и  $(\text{CH}_3)_3$ -с группами обусловлено тем, что сольватация молекулами *p*-рителя не одинакова в основном и в возбужденном состоянии

(в активном комплексе) вследствие стерич. препятствий, проявляющихся в случае изопропиловой и трет-бутильной групп. Рассмотрение термодинамич. данных показывает (и в этом заключается основной вывод работы), что сверхсопряжение играет в хим. процессах роль меньшую, чем предполагалось ранее.

В. Алексанян

38616. Атомная структура углерода. Кветинский (Struktura atomowa węgla. Kwietński Alfred), Przegl. górniczy, 1956, 12, № 4, 153—161 (польск.).

Ввиду трудности представления структуры графита и кристаллитов угля, в соответствии с моделью Ван-Гоффа для атома С, автор предлагает новую модель, в которой атом С представлен тетраэдром, каждая грань которого представляет один из четырех валентных электронов атома С. Приведены примеры применения этой модели для изображения строения молекул этана, циклогексана, бензола и структуры графита.

А. Ронiewicz

38617. Ионизация и диссоциация аллена, пропина, 1-бутина и 1,2- и 1,3-бутадиенов электронным ударом; ион  $C_3H_3^+$ . Коллин, Лоссинг (Ionization and dissociation of allene, propyne, 1-butyne, and 1,3-butadienes by electron impact; the  $C_3H_3^+$  ion. Collin J., Lossing F. P.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 22, 5848—5853 (англ.).

На масс-спектрометре методом электронного удара измерены первые потенциалы ионизации (I) аллена (I), 1,2-бутадиена (II), 1,3-бутадиена (III), а также потенциалы появления (III) осколочных ионов  $C_3H_3^+$  и других, образующихся при диссоциативной ионизации I, II, III, пропина (IV) и 1-бутина (V). Получены следующие величины (в эв): I (I) = 10,56, I (II) = 9,57, I (III) = 9,18; ПП ( $C_3H_3^+$ ) из I 12,12 ± 0,03; из II 11,00 ± 0,03; из III 11,71 ± 0,02; из IV 12,00 ± 0,05; из V 11,02 ± 0,05; ПП ( $CH_3^+$ ) из II 14,4 ± 0,2; ПП ( $C_2H_3^+$ ) из III 15,72 ± 0,08. Показано, что ион  $C_3H_3^+$  во всех случаях имеет структуру пропаргила  $C\equiv C-CH_2$ ; при образовании  $C_3H_3^+$  из III миграция атома Н не требует энергии активации. На основании измеренных ПП вычислены теплоты образования  $\Delta H(C_3H_3^+) = 265$  ккал/моль и, при использовании  $I(C_3H_3) = 8,25$  эв,  $\Delta H(C_3H_3) = 75$  ккал/моль. На основании полученных сведений о  $\Delta H(C_3H_3)$  вычислены следующие энергии диссоциации (ккал/моль) в I  $D(C_3H_3 - H) \leq 81,2$ , в II  $D(C_3H_3 - CH_3) \leq 68,2$ , в IV  $D(C_3H_3 - H) \leq 82,8$ , в V  $D(C_2H_3 - CH_3) \leq 67,5$ . Е. Франкевич

38618. Общее соотношение между потенциальной энергией и межъядерным расстоянием для двухатомных и многоатомных молекул. I. Липпинкотт, Шрёдер (General relation between potential energy and internuclear distance for diatomic and polyatomic molecules. I. Lippincott Ellis R., Schroeder Rudolph), J. Chem. Phys., 1955, 23, № 6, 1131—1141 (англ.).

38619. Магнитное возмущение синглет-триплетных переходов. Часть II. Эванс (Magnetic perturbation of singlet-triplet transitions. Part II. Evans D. F.), J. Chem. Soc., 1957, Sept. 3885—3888 (англ.).

Изучалось влияние соседства молекул, обладающих магнитным моментом ( $O_2$ , NO), на синглет-триплетные ( $T \leftarrow S$ ) переходы ряда ароматич. молекул. Пары бензола (I) и фторбензола (II) при 20°, в присутствии  $O_2$ , при давл. 130—140 атм, обнаруживают новые полосы поглощения в области 2900—3500 А, интерпретируемые как  $T \leftarrow S$  поглощение. Аналогичное поглощение появляется у жидкого I при растворении в нем NO ( $p = 0,89$  атм). Положение длинноволновых полос в указанных трех случаях следующее: пары I 29 510, жидкий I 29 440 и пары II 29 530 см<sup>-1</sup>.  $T \leftarrow S$  поглощение в области 3100—3500 А наблюдается также

в р-ре пиридина, в хлороформе, этаноле или триметилпентане в присутствии  $O_2$  ( $p \approx 90$ —135 атм). Положение триплетного уровня пиридина, определяемое из его  $T \leftarrow S$  поглощения, 29 650 см<sup>-1</sup> (3,68 эв) хорошо совпадает с рассчитанным теоретически (3,72 эв). Малое влияние р-рителя указывает на то, что переход относится к  $\pi^* \leftarrow \pi$ , а не  $n \rightarrow \pi^*$  типу. У тиофена в р-ре не удалось наблюдать  $T \leftarrow S$  полос поглощения. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 59967.

В. Ермолаев

38620. Спектры поглощения гидратированных ионов  $Dy^{3+}$ ,  $Ho^{3+}$  и  $Er^{3+}$ . Йёргенсен (Absorption spectra of dysprosium (III), holmium (III), and erbium (III) aquo ions. Lørgensen Chr. Klixbüll), Acta chem. scand., 1957, 11, № 6, 981—989 (англ.).

Исследованы спектры поглощения в области 210—800 мμ водн. р-ров перхлоратов  $Dy(3+)$ ,  $Ho(3+)$  и  $Er(3+)$ . Отмечается отсутствие интенсивных полос  $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$ -переходов. Полученные данные интерпретируются на основе теории Слейтера, Кондона, Шортли, Рака. Автор опирается при этом на теоретич. распределение уровней различной мультиплетности в конфигурациях  $4f^n$ . Теоретич. предсказания относительно их распределения в спектрах согласуются с эксперим. данными. Автор возражает против обращения порядка расположения  $^6F$ - и  $^6P$ -уровней в спектре  $Dy(3+)$ , предлагаемого Дике и Сингхом (РЖХим, 1957, 73683), так как при этом ион  $D^{3+}$  выпадал бы из общей классификации спектров конфигураций  $f^n$ , тогда как родственные ему ионы  $Pu^{3+}$  и  $Sm^{3+}$  согласуются с этой классификацией. Касаясь флуоресценции 3-валентных ионов актинидов и лантанидов, автор указывает, что последняя часто наблюдается в тех случаях, когда в конфигурации  $f^n$  имеется самый низший возбужденный уровень, значение  $S$  которого ниже  $S$  основного состояния на одну единицу.

В. Алексанян

38621. Спектр испускания монохлорида алюминия в вакуумном ультрафиолете. Падди-Редди, Тирувенганна-Рао (The emission spectrum of aluminum monochloride in the vacuum ultraviolet. Paddi Reddy S., Tiruvenganna Rao P.), Canad. J. Phys., 1957, 35, № 8, 912—917 (англ.).

В спектре испускания  $AlCl$  были обнаружены 6 новых систем полос в области 1820—2075 А и 3 континуума в области 2065—2320 А. Анализ систем показал, что нижним состоянием в пяти из них является основное состояние  $AlCl$ . Для всех шести систем вычислены значения  $\omega_e$ . Приведена таблица длин волн, интенсивностей и классификации полос. При использовании в качестве источника конденсированного разряда обнаружено ~100 полос в области 2020—2365 А. Из-за малой дисперсии анализ этих полос произведен не был.

В. Юнгман

38622. Влияние заместителей в 1- и 3-положении на спектры поглощения азулена в видимой области. Кауле (The effects of substituents at the 1- and 3-positions on the visible absorption spectrum of azulene. Cowles Edward J.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 5, 1093—1095 (англ.).

Измерены спектры поглощения в видимой области азулена (АЗ) и 12 его 1- и 1,3-замещенных в неполярных р-рителях (НР) — петр. эфир, *n*-гексан, циклогексан и *n*-гептан и в более полярном  $CHCl_3(X)$ . По методу наименьших квадратов определены инкременты каждого заместителя и по ним вычислена  $\lambda(\text{макс.})$  соответствующих производных по Флам  $\lambda(\text{макс.}) = \lambda_0 + B_1 + B_3$  (1) и  $\lambda(\text{макс.}) = \lambda_0 / \sqrt{1 + A_1 + A_3}$  (2), где  $\lambda_0$  — максимум поглощения АЗ в соответствующем р-рителе,  $B_1$  и  $B_3$ ,  $A_1$  и  $A_3$  — усред-



ненные инкременты. Их исходные значения вычислялись по ф-лам  $B = \lambda(\text{макс.}) A3 - \lambda(\text{макс.}) 1\text{-замещ. } A3$  или  $\lambda(\text{макс.}) 1\text{-замещ. } A3 - \lambda(\text{макс.}) 1,3\text{-замещ. } A3$ ,  $A = [(\lambda(\text{макс.}) 1\text{-замещ. } A3)^2 : (\lambda(\text{макс.}) A3)^2] - 1$  или  $[(\lambda(\text{макс.}) 1,3\text{-замещ. } A3)^2 : (\lambda(\text{макс.}) 1,3\text{-замещ. } A3)^2] - 1$ . По ф-ле (2) получается лучшее совпадение с эксперим. данными. Ниже приведены заместители и  $\lambda(\text{макс.})$  (в м $\mu$ ) основной полосы поглощения соответствующего A3 в НР и X (в скобках): незамещ. 580(577), 1-бензил-605(597), 1-бром-605(596); 1-хлор-610(—), 1-ацетил-550(536), 1-нитро-532(515), 1,3-дибром-625(619), 1,3-дихлор-638(—), 1,3-диацетил-(505), 1,3-динитро-(478), 1-ацетил-3-бензил-(557), 1-бром-3-хлор-635(—), 1-бром-3-нитро-(538). *o,n*-Направляющие заместители вызывают bathochromное смещение  $\lambda(\text{макс.})$ , *m*-направляющие — гипсохромное. При переходе от НР к X инкременты *o,n*-направляющих заместителей уменьшаются, тогда как *m*-направляющих увеличиваются.

**38623. Спектры поглощения паров и силы осцилляторов нафталина, антрацена и пирена. Фергусон, Ривс, Шнейдер** (Vapor absorption spectra and oscillator strengths of naphthalene, anthracene, and pyrene. Ferguson J., Reeves L. W., Schneider W. G.), Canad. J. Chem., 1957, 35, № 10, 1117—1123 (англ.)

На основании измерения спектров поглощения паров нафталина (II переход), антрацена (I и II переходы) и пирена (II и III переходы) и используя данные различных авторов по давлению паров соответствующих в-в, вычислены силы осцилляторов всех пяти переходов. Полученные значения для паров оказываются значительно ниже соответствующих значений для р-ров, что противоречит предсказанию классич. теории. Причины этого расхождения остаются неясными; предполагается необходимым исследовать влияние различных р-рителей. Отмечается также несовпадение экспериментально определенных сил осцилляторов с теоретическими.

**38624. Влияние растворителей и заместителей. Относительно эффекта Натана — Бейкера и влияния растворителя на главную полосу поглощения в УФ-области, некоторых *n*-алкилнитробензолов и *n*-алкилацетофенонов. Шуберт, Робинс, Хаун** (Solvent and substituent effects. Concerning the Baker — Nathan effect and the influence of solvent on the principal ultraviolet spectral band of some *p*-alkyl-nitrobenzenes and *p*-alkylacetophenones. Schubert W. M., Robins Janis, Haun J. L.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 4, 910—916 (англ.)

Измерены УФ-спектры поглощения нитробензола (I), ацетофенона (II) и их *n*-метил-, *n*-этил-, *n*-изопропил- и *n*-трет-бутилпроизводных в газовой фазе и в различных р-рителях: гептане, циклогексане, трет-амиловом спирте, трет-бутиловом спирте, *n*-бутиламин, диоксане, уксусной к-те, метиловом спирте, 95%-ном этиловом спирте, ацетонитриле, смеси  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в отношениях 1:1 и 2:1, муравьиной к-те, воде, 60 и 70%-ной  $\text{HClO}_4$ . Описана методика точного измерения УФ-спектров и особенно предцизионного определения  $\lambda(\text{макс.})$  с точностью  $\pm 0,1$  м $\mu$ . Ниже приведены последовательно название соединения,  $\lambda(\text{макс.})$  (в м $\mu$ ) главной полосы в газовой фазе и в скобках  $\epsilon(\text{макс.})$ : I, 239,9(7600), *n*-нитротолуол, 250,2(9000), *n*-этил-I, 251,0(9300), *n*-изопропил-I, 251,3(9100), *n*-трет-бутил-I, 251,5(9600), II, 231,3(7800), *n*-метил-II, 238,9(13 200), *n*-этил-II, 239,5(14 000), *n*-изопропил-II, 239,7(14 800), *n*-трет-бутил-II, 239,8(15 600). В р-рах имеет место bathochromное смещение  $\lambda(\text{макс.})$ , возрастающее с увеличением, с одной стороны, полярности, а с другой — сольватирующей способности р-рителей. Возбуждение молекулы под дей-

ствием света рассматривается как р-ция, для которой вычисляются константы Гамметта —  $\sigma$  и  $\rho$ .

**38625. Циклопропаны. XXII. Определение геометрических изомеров спектрофотометрическим методом. Смит, Братертон** (Cyclopropanes XXII. Determination of geometrical isomers by spectrophotometric methods. Smith Lee Irvin, Brotherton Robert J.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 1, 75—76 (англ.)

С целью идентификации изомеров замещ. циклопропанов (I) измерены УФ-спектры поглощения изомеров двух, полученных ранее, производных I 1-бензоил-2-нитро-2,3,3-триметил-I (II) и 1-*n*-бромбензоил-2-нитро-3-фенил-I (III). Предполагается (РЖХим, 1954, 23109),  $\lambda(\text{макс.})$  *транс*-изомеров должны быть несколько смещены в сторону больших длин волн и  $\epsilon(\text{макс.})$  должны быть выше. Действительно, изомер *транс*-I, т. пл. 55°, имеет  $\lambda(\text{макс.})$  249 м $\mu$  и  $\epsilon(\text{макс.})$   $14,9 \cdot 10^3$ , а *цис*-II, т. пл. 101°,  $\lambda(\text{макс.})$  248 м $\mu$  и  $\epsilon(\text{макс.})$   $13,5 \cdot 10^3$ . ИК-полоса поглощения лежит для обоих у 1670  $\text{cm}^{-1}$ . В случае III выделены 2 изомера с т. пл. 135° (IIIa) и 169° (IIIb). Ниже приведены  $\lambda(\text{макс.})$  м $\mu$  и  $\epsilon(\text{макс.})$   $10^{-3}$  их р-ров в 95%-ном спирте (в скобках безводн. сп.) и частота ИК-полосы вал. кол. карбонильной группы в  $\text{cm}^{-1}$ . IIIa 261,0; 18,8 (262,7/20,30), 1674; IIIb 264,0; 21,70 (263,5; 92,60), 1670. На основании этих и некоторых других данных предполагается, что в обоих изомерах бромбензольная и фенильная группы находятся в *транс*-положении относительно плоскости I, но в IIIa  $\text{NO}_2$ -группа находится в *цис*-положении относительно фенильной группы, а в IIIb — в *транс*-положении. Сообщение XXI см. РЖХим, 1957, 63425.

**38626. Ультрафиолетовые спектры поглощения цепных молекул, состоящих из чередующихся бензольных колец и этиленовых связей. Дале** (Ultraviolet absorption spectra of chain molecules consisting of alternating benzene rings and ethylenic bonds. Dale Johannes), Acta chem. scand., 1957, 11, № 6, 971—980 (англ.)

Изучены электронные спектры поглощения в области 195—450 м $\mu$  стирола, стильбена (I) (*транс*-изомер), полного *транс*-1,4-дифенилбутадиена, полного *транс*-(II) и моно-*цис*-*n*-дистирилбензола (IIa), полного *транс*-(III) и моно-*цис*-*n*-дифенилбутадиенил-стильбена (IIIa), полного *транс*-*n,n'*-дистирилстильбена (IV) и дифенилацетилена, а также скрещенно-сопряженных *m*-терфенила и *m*-дистирилбензола. Установлено наличие трех видов полос поглощения: «стационарных» (СП) (200—210 м $\mu$ ), «полустационарных» (ПСП) (210—250 м $\mu$ ) и частично перекрывающихся с ними полиеновых; последние могут быть истолкованы как основные частоты и обертоны молекулы как целого хромофора; показана несостоятельность гипотезы частичных хромофоров. Подробно обсуждается происхождение СП и ПСП поглощения; сделана попытка связать первые с переходами  $e \rightarrow e$ , вторые — с  $e \rightarrow p$  (или  $p \rightarrow e$ ). II получен р-цией Гриньяра из  $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$  и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CHO}$  с последующей дегидратацией промежуточно образующегося диола кипячением с  $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$  с хорошим выходом, т. пл. 265°. IV синтезирован следующим образом: *n,n'*-диаминистильбен (V) получен восстановлением *n,n'*-динитристильбена (VI)  $\text{SnCl}_2$ , т. пл. 228°; р-р соли диазония, полученный действием 0,37 г  $\text{NaNO}_2$  в 0,75 мл воды на смесь 1,05 г V, 2,2 мл 25%-ной  $\text{HCl}$  и 2,2 г льда, вылит в смесь 0,74 г коричной к-ты, 7,5 мл ацетона, 0,8 г безводн.  $\text{CH}_3\text{COONa}$  и 0,23 г  $\text{SnCl}_2$  (0°, перемешивание); отгонкой реакционной смеси с паром получен продукт, последовательной экстракцией которого спиртом, ацетоном, гексаном и  $\text{CHCl}_3$  выделены: *n,n'*-



дихлорстильбен, т. пл. 170°, *n*-хлор-*n*'-стирилстильбен, т. пл. 238—240°, и из  $\text{CHCl}_3$ -фракции — IV, т. разл. 310°. Восстановлением *o,o*'-динитростильбена (VII)  $\text{SnCl}_2$  получен *o,o*'-диаминостильбен (VIII), т. пл. 174—175°; попытка превратить VIII в *o,o*'-дистирлстильбен (IX), аналогично V, привела исключительно к *o,o*'-дихлорстильбену, т. пл. 98°. *o,n*-Динитростильбен синтезирован одновременным приливанием р-ров 15 г  $\text{n-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}$  (X) в 56 мл спирта и 11,5 г KOH в 140 мл спирта к р-ру 17 г  $\text{o-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}$  и 2 г X в 72 мл спирте, т. пл. 143°, наряду с побочно образующимися VI и VII. При восстановлении IX  $\text{SnCl}_2$  получен *o,n*'-диаминостильбен (XI), т. пл. 125°. Попытка превратить XI, аналогично V, в *o,n*'-дистирлстильбен привела к *o,n*'-дихлорстильбену, т. пл. 71°, и *o*-хлор-*n*-стирилстильбену, т. пл. 200°. Облучение р-ров II в  $\text{C}_6\text{H}_6$  привело к в-ву с т. пл. 95°, по-видимому, IIa. Аналогично III превращен в IIIa. Показано, что в-во, описанное ранее (L'Ecuier P., Turcotte F., Canad. J. Research, 1947, 25B, 575) как IX, является нечистым I. A. Сергеев

38627. Исследование поглощения арил- и ароил-гидразонов в средней ультрафиолетовой и видимой областях. V. Амино- и метиламинобензоилгидразоны. Грамматикакис (Contribution à l'étude de l'absorption dans l'ultraviolet moyen et la visible des aryl- et aroyl-hydrazones. V. Amino- et méthylamino-benzoylhydrazones. Grammaticakis P., Bull. Soc. chim. France, 1957, № 10, 1242—1254 (франц.))

В продолжение прежних исследований изучалось поглощение в УФ- и видимой областях *o*- (I), *m*- (II) и *n*-амино- (III) и *o*- (IV) и *n*-метиламинобензоилгидразонов (V) ряда карбонильных соединений (KC), а также в-в общей ф-лы  $\text{RR}'\text{C}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{CONH}=\text{NCRR}'$  (VI). У I и II по сравнению с незамещ. аналогами обнаружен слабый батохромный сдвиг (БС) поглощения, причем у I в длинноволновой области появляется «аминобензойная» полоса поглощения; переход от II к III сопровождается бато- и гиперхромным эффектами без значительного изменения общего характера спектров. Замена  $\text{NH}_2$  на  $\text{NHCH}_3$  во всех случаях вызывает слабый БС. Замещ. бензоилгидразины (VII) получены по Курциусу р-цией соответствующих замещ. метил(или этил)бензоатов или бензамидов и избытка  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; перечисляются в-во, заместитель, т. пл. в скобках р-рителем, VIIa, *o*- $\text{NH}_2$ , 123 (из сп.); VIIb, *m*- $\text{NH}_2$ , 78 (из хлф.); VIIc, *n*- $\text{NH}_2$ , 227 (из сп.); VIId, *o*- $\text{NHCH}_3$ , 142 (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ); VIIe, *n*- $\text{NHCH}_3$ , 144—145 (из абс. сп.); VIIa-VIIc получены также восстановлением  $\text{SnCl}_2 + \text{HCl}$  соответствующих нитросоединений. I—V синтезированы р-цией эквимолекулярных кол-в KC и VII в р-рителе и без него, в отдельных случаях с добавлением малых кол-в  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ; перечисляются в-во, исходные KC, VII, т. пл. (из сп., за исключением особо оговоренных случаев): IIa,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CHO}$  (VII), VIIb, 193; IIb, фурфурол (IX), VIIb, 134 (из разб.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ); IIc,  $\text{C}_6\text{H}_5=\text{CHCHO}$  (X), VIIb, 200 (из разб. сп.); IIg, *o*- $\text{ONHC}_6\text{H}_4\text{CHO}$  (XI), VIIb, 145 (из абс. сп.); IIд, *m*- $\text{ONHC}_6\text{H}_4\text{CHO}$  (XII), VIIb, 198 (из абс. сп.); IIe, *n*- $\text{ONHC}_6\text{H}_4\text{CHO}$  (XIII), VIIb, 230; IIж, *n*- $\text{CH}_3\text{-OC}_6\text{H}_4\text{CHO}$  (XIV), VIIb, 193; IIз, *o*- $\text{NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{CHO}$  (XV), VIIb, 200 (разл.); IIи, *m*- $\text{NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{CHO}$  (XVI), VIIb, 196; IIк, *n*- $\text{NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{CHO}$  (XVII), VIIb, 254; IIл,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCNH}_2$  (XVIII), VIIb, 178; IIм,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_5$  (XIX), VIIb, 158; IIа, VII, VIIa, 205; IIб, X, VIIa, 215; IIв, XI, VIIa, 170; IIг, XII, VIIa, 198; IIд, XIII, VIIa, 237 (разл.); IIе, XV, VIIa, 230 (разл.); IIж, XVI, VIIa, 211; IIз, XII, VIIa, 247 (разл.); IIи, XVIII, VIIa, 174; IIк, XIX, VIIa, 167; IIл, циклогексанон (XX), VIIb, 206; IIб, VIII, VIIb, 216; IIв, IX, VIIb, 206 (из разб.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ); IIг, X, VIIb, 267; IIд, XI, VIIb, 224 (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ); IIе, XII, VIIb, 207

(из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ); IIж, XIII, VIIb, 275; IIз, XIV, VIIb, 221; IIи, XV, VIIb, 225; IIк, XVI, VIIb, 237; IIл, XVII, VIIb, 290; IIм, XVIII, VIIb, 173; IIн, XIX, VIIb, 188 (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ); IVa, ацетон (XXI), VIIg, 168 (из XXI); IVб, XX, VIIg, 169—170 (из разб.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ); IVв,  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCHO}$  (XXII), VIIg, 185; IVг, VIII, VIIg, 197; IVд, IX, VIIg, 212; IVе, X, VIIg, 179; IVж, XI, VIIg, 211; IVз, XII, VIIg, 231; IVи, XIII, VIIg, 272; IVк, XIV, VIIg, 184; IVл, XV, VIIg, 266; IVм, XVI, VIIg, 265; IVн, XVII, VIIg, 251; IVо, XVIII, VIIg, 176; IVп, XIX, VIIg, 149; IVа, XXI, VIIд, 183 (из XXI); Vб, XX, VIIд, 133—134 (из эф. + петр. эф.); Vв, XXII, VIIд, 218; Vг, VIII, VIIд, 188; Vд, IX, VIIд, 173; Ve, X, VIIд, 255; Vж, XI, VIIд, 198—199; Vz, XII, VIIд, 212; Vи, XIII, VIIд, 318; Vк, XIV, VIIд, 221; Vl, XV, VIIд, 226; Vм, XVI, VIIд, 232; Vн, XVII, VIIд, 270; Vo, XVIII, VIIд, 227; Vп, XIX, VIIд, 183. VI синтезированы р-цией KC и VIIa—VIIв в условиях получения анилов: перечисляются в-во, исходные KC и VII, т. пл. в °C (из сп.): VIIa, XIV, VIIб, 165; VIIб, XXI, VIIa, 246; VIIв, XX, VIIa, 235; VIIг, IX, VIIa, 159—160; VIIд, XI, VIIa, 243; VIIе, *o*- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CHO}$ , VIIa, 174—175. Часть IV см. РЖХим, 1958, 103. A. Сергеев

38628. Спектры поглощения и флуоресценции щелочных солей ариламинов. Ферстер, Реннер (Absorptions- und Fluoreszenzspektren von Aryl-Alkaliamiden. Förster Th., Renner H.), Z. Elektrochem., 1957, 61, № 3, 340—343 (нем.)

Действием бутыллита и сплава натрия с калием на ароматич. амины в этиловом эфире или тетрагидрофуране получены недиссоциированные Li- и K-соли (амиды) 1-нафтиламина, 2-нафтиламина (I), 1-аминоантрацена, 2-аминоантрацена, 2-аминодифенила, 4-аминодифенила, 4-аминопириена (II) и 6-аминохириена. Получение амидов производилось в сухой стеклянной аппаратуре, кюветами для спектрофотометрирования. Конц-ция амида определялась спектрофотометрически по кол-ву амина, образующегося при разложении амида ничтожными кол-вами воды. Наличие четких изобестич. точек при добавлении постепенно увеличивающихся кол-в воды показывает, что получались однозамещенные соли. В случае II образовалась двузамещенная Li-соль. При замещении атома водорода амина на металл происходит батохромное смещение всех полос, более сильное в случае амидов калия. При этом интенсивность полос  $L_a$  и  $L_b$  (средней и наиболее длинноволновой) соответственно увеличивается, тогда как интенсивность коротковолновых полос  $B_e$  понижается. Напр.,  $\lambda$  (макс.) полосы  $L_b$  I равна  $29\,000\text{ см}^{-1}$  ( $\sim 345\text{ мμ}$ ), а его Li- и K-солей соответственно  $25\,000$  и  $23\,000\text{ см}^{-1}$  ( $\sim 400$  и  $437\text{ мμ}$ ). Учитывая, что  $\lambda$  (макс.) ионизованного I  $21\,800\text{ см}^{-1}$  ( $\sim 459\text{ мμ}$ ), а  $\beta$ -нафтола около  $30\,500\text{ см}^{-1}$  ( $\sim 328\text{ мμ}$ ), получается следующий ряд батохромного действия заместителей:  $\text{OH} < \text{NH}_2 < \text{NHLi} < \text{NHK} < \text{NH-}$ . Батохромное и гиперхромное действие заместителя возрастает с увеличением его способности к сопряжению с ароматич. остатком. Увеличение батохромного действия с ростом электроположительности метоксигруппы объясняется увеличивающейся поляризацией связи N — металл.

H. Спасокукоцкий

38629. Выцветание и активность разрушающего действия на носитель в ряду антрахиноидных кубовых красителей. Часть I. Электронные спектры поглощения растворов красителей. Часть II. Флуоресценция, спектры поглощения и устойчивость к свету окрашенных пленок. Моран, Стоунхилл (Fading and tendering activity in anthraquinoid vat dyes. Part I. Electronic absorption spectra of dye solutions. Part II. Fluorescence, absorption spectra, and stability to light of dyed films. Moran J. J., Stonehill H. I.), J. Chem. Soc., 1957, Febr., 765—778, 779—788 (англ.)

I. Измерены электронные спектры поглощения (СП) от 200 до 700 мμ спирт. и хлорбензольных р-ров 39 антрахиноидных кубовых красителей (АК) производных антрантра, дибензпиронхинона, пирантрона, дибензантрона, карбазола, триазина, идантрона, флавантрона и производных некоторых других гетероциклич. систем, а также водн. р-ров лейкооснований (Л) этих АК. Результаты приведены в виде таблиц, где указаны р-рителю, конц-ии, λ (макс.) и λ перегибов и lge полос поглощения. Рассмотрение СП этих красителей и сопоставление их с СП антрахинона (А) и различных amino- и бензамидопроизводных А на основании представлений Льюиса и Кельвина (Lewis, Celvin, Chem. Rev., 1939, 25, 273) приводит к выводу, что в основе системы полос СП этих АК и Л лежит система полос самого А. Отдельные полосы А смещены в случае АК батохромно вследствие включения дополнительных колец в скелет молекулы, а в случае Л еще и появления ионного заряда на фенольном гидроксиле. Длинноволновые полосы связаны с электронными колебаниями вдоль длинной (x) и короткой (y) осей молекулы. У большинства АК имеется малointенсивная полоса с λ(макс.) около 400—430 мμ, аналогичная полосе 405 мμ самого А, приписываемая синглет-триплетному переходу, вероятно, внутри карбонильной группы. Отмечается, что красители, не имеющие этой полосы, не фотоактивны, а большинство красителей, в которых она имеется — фотоактивно, хотя прямой связи с фотоактивностью полосы не имеет. Многие АК в результате флуоресценции не подчиняются закону Бееера. Более глубокая окраска р-ров в спирте по сравнению с р-рами в хлорбензоле указывает, что в спирте имеет место ассоциация молекул АК и р-рителю.

II. Для выявления возможной зависимости между флуоресценцией (Ф) красителей и их фотоактивностью по отношению к целлюлозе разработана методика определения примерной интенсивности и положения полос возбуждения и излучения Ф путем простого измерения спектров поглощения (СП) окрашенных пленок в двух положениях: а) между монохроматором и фотоэлементом и б) между источником света и монохроматором. СП в этих двух случаях при наличии Ф различаются. При измерении поглощения постепенно увеличивающегося числа слоев пленок, окрашенных красителями, дающими Ф, оптич. плотность линейно возрастает до некоторой суммарной толщины слоя, а при дальнейшем увеличении числа пленок образует перелом, после которого возрастание продолжается, но более полого. Предложена видоизмененная форма закона Бера, допускающая учет Ф красителей. Определение устойчивости к свету и фотохим. активности красителей по отношению к целлюлозе производилось путем измерения по описанной методике СП образцов сразу после крашения и хранившихся в одинаковых условиях влажности при освещении дуговой лампой и без него. Прямой колич. зависимости между Ф и фотохим. активностью красителей не обнаружено, однако исследование Ф является более чувствительным методом определения фотохим. активности, чем визуальное обследование или простое сравнение СП.

Н. Спасокукоцкий  
38630. Константа равновесия при образовании комплексов с переносом электрона для йодида пиридиния. Косоуэр, Бербак (Equilibrium constants for pyridinium iodide charge-transfer complex formation. Kosower Edward M., Burbach John C.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 22, 5838—5842 (англ.)

Изучена зависимость оптич. плотности (D) от начальной конц-ии (C<sub>0</sub>) соли пиридиния в спектрах йодидов 1-метил-(I); 1,2,6-триметил-(II) и 1,2,4,6-тетраметил-

(III) пиридиния в водн. и спирт. р-рах при комнатной т-ре и различных ионных силах (μ) р-ров в области 300—340 мμ, поглощение в которой, как показано ранее (РЖХим, 1957, 40304), обусловлено образованием комплексов с переносом электрона. На основании опытных данных рассчитаны коэф. поглощения комплексов и константы равновесия K (в л/моль<sup>-1</sup>): для I 2,3; II 1,6 и III 1,8. Выяснено, что K уменьшается с увеличением μ. Отсутствие значительного влияния заместителей на равновесие, по мнению авторов, согласуется с представлением об образовании малопропрочного комплекса с переносом электрона. В спирт. р-рах заместителей на равновесие, по мнению авторов, согласуется с представлением об образовании малопропрочного комплекса с переносом электрона. В спирт. р-рах зависимость D от C<sub>0</sub> имеет более сложный характер, что, по-видимому, вызвано образованием ионных пар. Смещение полосы поглощения в спирт. р-рах в сторону более длинных волн может быть объяснено влиянием диэлектрич. проницаемости р-рителю на энергию возбуждения комплекса.

В. Казакова  
38631. Спектры оснований и катионов пиридина, хинолина, акридина, 2,3-бензакридина при низких температурах и попытка предсказания частот полос поглощения 2,3,6,7-дибензакридина. Цанкер, Шмид (Die Tieftemperaturabsorptionsspektren der Basen und Kationen des Pyridins, Chinolins, Acridins, 2,3-Benzacridins und Vorhersage der Bandenlagen für das 2,3; 6,7-Dibenzacridin. Zanker Valentin, Schmid Werner), Chem. Ber., 1957, 90, № 10, 2253—2265 (нем.)

Изучены УФ- и частично видимые спектры поглощения оснований и катионов пиридина (I), хинолина (II), акридина (III) и 2,3-бензакридина (IV) в спирт.-эфир. р-рах при —183°. Наблюдаемые полосы поглощения отнесены по системе, предложенной ранее (Platt J. R., J. Chem. Phys., 1949, 17, 484) для ароматич. рядов. Найдено, что линейно анеллированные N-гетероциклы подобно аценам дают гомологич. спектры, отличающиеся, однако, пониженной интенсивностью переходов <sup>1</sup>L<sub>a</sub> и повышенной <sup>1</sup>L<sub>b</sub>. Закономерность положения полос <sup>1</sup>L<sub>a</sub>, <sup>1</sup>L<sub>b</sub> и <sup>1</sup>B<sub>b</sub> для I—IV позволила экстраполировать их частоты в спектре еще не описанного 2,3,6,7-дибензакридина. IV синтезирован следующим образом: а) конденсацией 3-оксинафтойной-2 к-ты (V) и анилина получена 3-анилинафтойная-2 к-та (VI), которая отделена от побочного продукта — анилида V; б) VI р-цией с POCl<sub>3</sub> и последующим гидролизом превращена в 11-хлор-2,3-бензакридон, который восстановлен Na-амальгамой в спирт. р-ре N<sub>2</sub> в соответствующий акридин (VII); в) дегидрированием суспензии VII в р-ре FeCl<sub>3</sub> (~100°, 2 час.) получен IV, т. пл. 227° (из гептана).

А. Сергеев  
38632. Изучение фильтров, поглощающих в ультрафиолетовой области. Икеда, Тоба (Ikeda Hide-nae, Toba Konin), Нихон сясин гаккай кайси, J. Soc. Scient. Photogr. Japan, 1956, 18, № 4, 110—119 (японск.; рез. англ.)

В качестве фильтров (Ф), поглощающих УФ-излучение, обычно используются тартазин, ультразин, R-кислота, G-кислота и эскулин. Однако они пропускают ближнее УФ-излучение и поглощают голубое излучение или флуоресцируют, неустойчивы на свету. С целью получения Ф, не имеющих этих недостатков, исследовалось пропускание флавонов (I), флаванонов (II), халконов (III) и кумаринов (IV) в спирте или бензоле при конц-ии 3 г/м<sup>2</sup>. Найдено, что край поглощения у I смещается батохромно при увеличении числа групп OH и гипсохромно — при уменьшении. I и IV имеют более резкую границу поглощения, чем II и III. Наиболее подходящими Ф, отрезающими УФ-область, являются соединения группы I, которые, к тому же, не флуоресцируют и устойчивы на свету. С этими в-вами было приготовлено несколько видов Ф.

Резюме авторов



38633. Интенсивности вращательных линий в полосах поглощения. Хансон, Нилсен, Шаффер, Уаггонер (Intensities of rotation lines in absorption bands. Hanson H., Nielsen H. N., Shaffer W. H., Waggoner J.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 1, 40—43 (англ.)

Наблюдаемое и вычисленное распределение интенсивностей в полосе обычно не совпадают. Это расхождение объясняется использованием при вычислении матричных элементов  $\mu$  дипольного момента волновых функций, вычисленных без учета взаимодействия колебания и вращения. Для решения уравнения Шредингера вращающейся и колеблющейся молекулы к оператору Гамильтона  $H$  применяются последовательные касательные преобразования  $THT^{-1} = H'$ ,  $T = T_1 T_2 \dots T_j$ ;  $T_j = \exp(i\lambda_j^2 S_j)$ . Тогда величины  $\mu$  вычисляются с собственными функциями оператора  $H'$ . Для 2-атомной молекулы выведены ф-лы для операторов, входящих в разложение  $H'$  по степеням малого параметра:  $H' = H^{(0)} + \lambda H^{(1)} + \lambda^2 H^{(2)} + \dots$ , и для функций  $S_j$ . Получены общая ф-ла для  $\mu$  в третьем приближении и частные ф-лы для переходов  $0, J \rightarrow 1, J+1$  и  $J \rightarrow 2, J+1$ . М. Ковнер

38634. Вычисление силовых постоянных тетраэдрических гидридов из данных по спектрам комбинационного рассеяния и инфракрасным спектрам. Писториус (Evaluation on force constants of tetrahedral hydrides from Raman and infrared data. Pistorius C. W. F. T.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 4, 965—967 (англ.)

Молекулы и ионы типа  $XH_4$ , имеющие группу симметрии  $T_d$ , обладают четырьмя частотами колебаний, относящимися к представлениям  $a_1$ ,  $e$  и  $t_2$ . Соответствующие вековые ур-ния содержат пять силовых коэф. Силовой коэф.  $f_{dd}$  определен из потенциала Юри-Брэдли, в случае молекул  $GeH_4$  и  $SiH_4$  — из потенциала Вандер-Ваальса. Подстановка в вековые ур-ния  $f_{dd}$  и опытных значений частот позволила определить силовые коэф.  $f_d, f_{d\alpha} - f_{d\alpha'}, f_{\alpha}, f_{\alpha\alpha}$  для молекул  $CH_4, CD_4, SiH_4, GeH_4$  и ионов  $NH_4^+, ND_4^+, PH_4^+, AlH_4^-$ . М. Ковнер

38635. Колебательные спектры и постоянные потенциальной энергии дисилана и гексадейтеродисилана. Ковалев И. Ф., Оптика и спектроскопия, 1957, 3, № 6, 552—559

Для  $Si_2H_6$  и  $Si_2D_6$  принята модель с симметрией  $D_{3d}$ , длинами связей  $Si-Si$  и  $Si-H$  2,32 и 1,48 Å и тетраэдрич. углами. Анггармоничность учитывалась по методу «спектроскопич. масс». Для вычисления 14 силовых постоянных в координатах симметрии  $3A_{1g}, 2A_{1g}, 3E_g, 3E_u$  по методу последовательных приближений использованы частоты, наблюдаемые в спектре комб. расс. и в ИК-спектре  $Si_2H_6$ . Вычисленные с этими силовыми постоянными частоты  $Si_2H_6$  и  $Si_2D_6$  находятся в хорошем согласии с наблюдаемыми. Силовые постоянные естественных колебательных координат следующие ( $10^6 \text{ см}^{-2}$ ):  $Si-Si$  2,75;  $Si-H$  4,51;  $Si-Si, Si-H$  —0,008;  $Si-H, Si-H$  0,03;  $HSiSi, HSiSi$  0,602;  $HSiH, HSiH$  0,72;  $Si-H, HSiSi$  0,30;  $Si-H, HSiH$  0,23 ( $Si-Si, HSiSi$ ) —( $Si-Si, HSiH$ ) 0,245;  $HSiH, HSiH$  0,084;  $HSiSi, HSiSi$  0,1;  $Si-H, HSiSi$  —0,04;  $Si-H, HSiH$  —0,03;  $HSiSi, HSiSi$  0,175 и —0,009. Для всех 11 колебаний  $Si_2H_6$  и  $Si_2D_6$  вычислены коэф. формы колебаний, из которых определены коэф. нехарактеристичности. Из вычисленных коэф. влияния следует, что прочность связи  $Si-H$  в два раза меньше прочности связи  $C-H$  в этане. Связь  $Si-H$  прочнее связи  $Si-Si$ . Последняя в 2,5 раза слабее связи  $C-C$  в этане. Взаимное влияние групп  $SiH_3$  превосходит таковое групп  $CH_3$  в этане. Потенциальный барьер внутреннего вращения равен 1960 кал/моль, частота и силовая

постоянная крутильного колебания равны  $180 \text{ см}^{-1}$  и  $0,09 \cdot 10^5 \text{ дн/см}$ . М. Ковнер

38636. Примечание к колебательному спектру карбонила бора. Бетке, Вильсон (Comments on the vibrational spectrum of borine carbonyl. Bethke George W., Wilson M. Kent), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 4, 978 (англ.)

В предыдущей статье авторов (РЖХим, 1958, 13524) силовые постоянные матрицы  $F, F_{00}, F_{02}, F_{03}$  и  $F_{04}$ , связанные с координатой  $S_0$ , были приняты равными нулю. Это является произвольным допущением. Вместо таблицы VIII (см. ссылки выше) дана новая таблица численных значений силовых постоянных. М. Ковнер

38637. Снижение частот галогеноводородов при переходе от газообразного состояния к растворенному. Теоретическое исследование. Ласкомб, Жозьен (Abaissement des fréquences des halogénures d'hydrogène au passage de l'état gazeux à l'état dissous. Étude théorique. Lascombe Jean, Josien Marie-Louise), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1957, 54, № 10, 761—767 (франц.)

Смещения  $\Delta\nu$  частот колебаний молекул под действием р-рителей определяются ф-лой  $\Delta\nu/\nu(\text{газ}) = -C(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$ , где  $C = C_1 + C_2$ ,  $\epsilon$  — диэлектрич. постоянная р-рителя.  $C_1$  и  $C_2$  соответствуют эффектам Кирквуда и Бауэра — Мага и вычисляются по ф-лам  $C_1 = \mu_1^2/a^3k$  и  $C_2 = l\mu_0\mu_1/k^2a^3$ ,  $k$  — силовая постоянная свободной молекулы,  $\mu_0, \mu_1$  — дипольный момент молекулы и его производная по длине связи,  $a$  — радиус сферы, выделяемой молекулой в диэлектрике,  $l$  — коэф. анггармоничности, вычисляемый из функции Морзе. Величины, входящие в ф-лы для  $C_1, C_2$ , и сами  $C_1, C_2$  вычислены для  $HX, X=F, Cl, Br, I$ . Во всех случаях вычисленные  $\Delta\nu$  значительно меньше наблюдаемых, и снижение частот не сводится к рассмотренным эффектам. В качестве следующего приближения принята новая модель: в центре шара расположен не весь диполь, а лишь положительный заряд протона  $e$ , тогда как отрицательный заряд находится внутри шара на расстоянии от центра, равном равновесной длине связи. Решение ур-ний Лапласа для потенциала такой системы с учетом граничных условий и вычисление энергии  $W$  взаимодействия молекулы со средой и первой и второй производных от  $W$  по длине связи приводят к значениям  $C_1, C_2$ , более близким к опытным. В следующем приближении предполагается, что заряд  $e$  не совпадает с зарядом диполя свободной молекулы и равен заряду электрона. Тогда диэлектрич. постоянная шара  $\epsilon'$  определяется из ф-лы  $\epsilon = \mu_1(\epsilon' + 2)/3$ . Вычисленные значения  $\Delta\nu_1 + \Delta\nu_2$  равны 153, 40, 21, 5 для  $HF, HCl, HBr, HI$ , тогда как опытные значения  $\Delta\nu$  130, 55, 40, 26. Во всех случаях эффект Кирквуда превалирует над эффектом Бауэра — Мага. Сделан вывод, что в рассмотренном ряду  $HX$  возрастает роль неучтенного эффекта электронной поляризации. Наряду с зависимостью силовой постоянной от координат ядер должна быть принята во внимание ее зависимость от координат электронов. Связь изучаемых эффектов со свойствами электронной оболочки видна, в частности, из прямолинейного графика зависимости электроотрицательности галогена от  $C$ , возрастающего от  $J$  к  $F$ . М. Ковнер

38638. Нормальные колебания мочевины и мочевины- $d_4$ . Ямагучи, Миядзава, Симаноути, Мидзусима (Yamaguchi A., Miyazawa T., Shimanouchi T., Mizushima S.), Spectrochim. acta, 1957, 10, № 2, 170—178 (англ.)

В спектрах комб. расс. и ИК-спектрах кристаллических  $OC(NH_2)_2$ ;  $OC(ND_2)_2$  наблюдаются следующие частоты ( $\text{см}^{-1}$ ):  $A_1$  1686, 1603, 1150, 1000, 556; 1610, 1245, 1001, 887, 475;  $B_2$  1629, 1464, 1150, 570; 1490, 1154, 887.



512. В предположении симметрии  $C_{2v}$  составлены координаты симметрии, матрицы кинематич. коэф. и силовых постоянных  $F$  типа Юри-Брэдли и вековые ур-ния. При силовых постоянных ( $10^5$  дн/см) CN 5,24; CO 6,49; OSCN 0,12; CNH 0,36; HNH 0,38; NCN 0,72; ON 1,57; NN 0,61; CH 0,46; NH 0, получено удовлетворительное совпадение вычисленных и наблюдаемых частот. Для всех колебаний вычислены величины  $F_{ii}L_{ia}^2/\lambda_a$ , характеризующие распределение потенциальной энергии по координатам симметрии  $i$ ;  $a$  — номер нормального колебания,  $L_{ia}$  — нормированные коэф. формы колебаний,  $\lambda$  — квадраты частот. Предложено отнесение частот к колебаниям связей и углов. Классификация частот по типам симметрии  $A_1$ ,  $B_2$  подтверждена правилом произведений. М. Ковнер

38639. О роли возбужденных электронных состояний в концентрационных и температурных аномалиях интенсивностей линий комбинационного рассеяния света. Бобович Я. С., Пивоваров В. М., Оптика и спектроскопия, 1957, 3, № 3, 227—236

Исследовано влияние т-ры и конц-ии на интенсивность линии полносимметричного колебания  $NO_2$  в спектрах комб. расс. р-ров  $n$ -нитротолуола,  $n$ -нитрофенола,  $n$ -нитроанилина и  $n$ -нитрофенетол в ацетоне и бензоле вблизи и вне области резонанса. Показано, что концентрационные аномалии поведения рассматриваемой линии могут быть объяснены изменением параметров, характеризующих форму и положение потенциальных кривых возбужденных электронных состояний. Высказано предположение, что температурные изменения интенсивности линий обусловлены матричными элементами дипольного момента чисто электронного виртуального перехода. С этим предположением согласуются исследования температурных изменений интенсивностей линий основных колебаний и соответствующих обертонов в спектрах  $CCl_4$  и  $CHCl_3$ . В этих опытах найдено, что интенсивности основных колебаний и обертонов меняются идентичным образом, что опровергает данные, ранее полученные А. И. Стехановым, и Э. В. Числером (РЖХим, 1956, 28219).

В. Александрия  
38640. Комбинационное рассеяние света и органическая химия. Спектры комбинационного рассеяния серии ацетиленовых соединений, содержащих один, два и три радикала пропаргила  $CH \equiv C - CH_2$ . Пьо, Годмар (Effet Raman et chimie organique. Spectres Raman d'une série de composés acétyléniques vrais renfermant une, deux ou trois fois le radical propargyle  $CH \equiv C - CH_2$ . P i a u x L é o n, G a u d e m a r M a r c e l), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 6, 786—789 (франц.)

Получены спектры комб. расс. соединений, содержащих пропаргил  $CH \equiv C - CH_2$ —: 1-пентил-4,3-фенилпропин-1, хлористый пропаргил, бромистый пропаргил, бутин-3-ол-1, пентин-4-ол-2, гептин-1-ол-4, 1-гексенил-5-ол-3, 1-фенилбутин-3-ол-1, 2-метилбутин-4-ол-2, 2-фенилпентин-4-ол-2, 4-метилгептадин-1,6-ол-4, трипропаргилкарбинол, пропаргиламин, дипропаргиламин и трипропаргиламин. В спектрах исследованных в-в наблюдается очень интенсивная линия, отнесенная к вал. кол. связи  $-C \equiv N$ , в области  $2107-2130$  см $^{-1}$ . Табулированы частоты всех полученных спектров и дана визуальная оценка интенсивностей линий.

Е. Покровский

38641. Применение спектров комбинационного рассеяния для определения строения некоторых комплексных соединений. Гердинг (The application of raman spectroscopy in the determination of structures of some complex compounds. Gerding H.), Recueil trav. chim., 1956, 75, № 6, 589—593 (англ.)

Обсуждаются результаты работ, опубликованных за

последние годы, по применению спектров комб. расс. для выяснения строения комплексных соединений  $AlCl_3$  с  $NOCl$ ,  $SeCl_4$ ,  $TeCl_4$  и  $NH_3$ . (См. также РЖХим, 1955, 45285, 48282; 1956, 3400, 3401, 6144; 1957, 7212, 7238).

38642. Спектры комбинационного рассеяния и инфракрасные спектры дейтерозтанов. Ван-Риет (Spectre Raman et spectre infrarouge des molécules de deutéroéthane. Van Riet R.), Ann. Soc. scient. Bruxelles, 1957, Ser. 1, 71, № 2, 102—127 (франц.)

Измерены частоты ИК-спектров в области  $600-8000$  см $^{-1}$  и спектров комб. расс.  $CH_3-CH_2D$ ,  $CH_3-CH_2D$  (I),  $CH_3-CD_3$ ,  $CD_2H-CD_2H$  (II) и  $CD_3-CD_2H$ . При идентификации частот использованы правила сумм и изотопич. сдвига. В случае дизамещенных I и II наблюдались изомеры симметрии  $C_{2h}$  и  $C_2$ , что является аргументом в пользу «скрепленной» структуры (симметрия  $D_{3d}$ ) молекулы этана. Приведены спектры исследованных в-в.

Т. Барштейн  
38643. Интенсивности в инфракрасном спектре  $CO^{16}O^{18}$  и моменты связей. Эггерс, Арендс (Infrared intensities and bond moments in  $CO^{16}O^{18}$ . Eggers D. F., Jr, Arends C. B.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 6, 1405—1410 (англ.)

Измерены частоты и интенсивности полос поглощения в ИК-спектрах газообразного и твердого  $CO^{16}O^{18}$  и твердого  $N_2O$ . Найдены значения частот сравнительно с частотами, вычисленными при помощи колебательных постоянных, полученных усреднением соответствующих данных для  $CO_2^{16}$  и  $CO_2^{18}$ . Получено удовлетворительное согласие, хотя имеющиеся расхождения выходят, по мнению авторов, за пределы возможной ошибки. Данные по интенсивностям полос резонансной пары колебаний  $\nu_1$  и  $2\nu_2$  использованы для расчета  $d\mu/dr$ ; полученное значение ( $5,79 \cdot 10^{18}$  эл.-ст. ед.) хорошо согласуется с вычисленным из данных по интенсивности полос колебания  $\nu_3$ . Авторы заключают на этом основании, что колеблющийся диполь CO в удовлетворительном приближении можно представить в виде суммы диполей отдельных связей независимо от того, в каком фазовом соотношении они находятся. Найдено, что интенсивности полос спектров твердых  $CO^{16}O^{18}$  и  $N_2O$  резко отличаются от спектров газов, причем меняются не только абс. величины интенсивностей отдельных полос, но и их отношения. Что касается частот, различие их значительно меньше.

В. Александрия

38644. Инфракрасные спектры кристаллических симметричных тетрабром- и тетрахлорэтано. Каррейс (Infrared spectra of crystalline symtetrabromo and tetrachloroethane. Kagarise R. E.), J. Chem. Phys., 1956, 24, № 2, 300—305 (англ.)

В целях изучения строения  $CHBr_3CHBr_3$  (I) и  $CHCl_3CHCl_3$  (II) получены их ИК-спектры в области  $2-36$  м в кристаллич. и жидком состояниях. Установлено, что I в кристаллич. состоянии может существовать как в *транс*-, так и в *гош*-конфигурациях в зависимости от приготовления образца. Жидкий I является смесью этих форм. Для получения *транс*-I этот образец медленно охлаждался в смеси ацетона с сухим льдом до т-ры  $-40^\circ$  с последующим выдерживанием в охлаждающей смеси (без добавления льда) до полной кристаллизации. *Гош*-форма получалась быстрым охлаждением жидкости. II мог кристаллизоваться только в *гош*-форму. Дано отнесение наблюдаемых частот. К *транс*-форме I отнесены следующие частоты (в см $^{-1}$ ): 282, 397, 586, 637, 770, 857, 1115, 1143 и 2998; к *гош*-452, 536, 567, 605, 615, 651, 665, 699, 711, 762, 830, 839, 897, 995, 1010, 1072, 1117, 1130, 6, 1146, 1198, 1241 и 2972; кристаллич. II (*гош*-форма): 291, 353, 551, 647, 740, 804, 917, 983, 1104, 1021, 1199, 1218, 1250, 1276, 2970. Полная интерпретация спектров будет

дана впоследствии, после исследования спектров вышедшего 40 м.

Ю. Егоров  
38645. Колебательные спектры и структура йодистого фосфония и йодистого дейтерофосфония. Мартинес, Уагнер (Vibrational spectra and structure of phosphonium and deuterio-phosphonium iodides. Martinez J. V., Wagner E. L.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 5, 1110—1113 (англ.)

Получены ИК-спектры в области 4000—400 см<sup>-1</sup> порошкообразных PH<sub>4</sub>I (I) и PD<sub>4</sub>I (II) при комнатной т-ре и сублимированных пленок I и II при —78 и —190°. Наблюдаемые частоты в спектрах I и II при низких т-рах отнесены к представлениям  $a_1$ ,  $b_2$  и  $e$  группы  $V_d$

для иона PH<sub>4</sub><sup>+</sup>, а также к составным частотам и оборотам. Спектры в-в при комнатной т-ре согласуются с симметрией иона D<sub>4h</sub>. Энергия водородной связи в I составляет 0,5 ккал/моль.

Е. Попов

38646. Исследования стерических препятствий в некоторых производных транс-стильбена методом инфракрасных спектров. Опп (An infra-red spectroscopic investigation of steric hindrance in some trans-stilbene derivatives. Orr S. F. D.), Spectrochim. acta, 1956, 8, № 4-5, 218—228 (англ.)

Определены положение, интегральная интенсивность, коэф. экстинкции в максимуме и ширина полосы неплоских деф. кол. атомов Н этиленовой группы в ИК-спектрах следующих производных транс-стильбена: 4-метил-, 2,2'-диметил-, 2,4,6-триметил-, 2,4,6,2',4',6'-гексаметил-, 4-диметиламино-, 4-диметиламино-4'-метил-, 4-диметиламино-2'-метил-, 4-диметиламино-2',4'-диметил-, 4-диметиламино-2',5'-диметил-, 4-диметиламино-2'-этил-, 4-диметиламино-2',5'-диэтил-, 4-диметиламино-2'-изопропил-, 4-диметиламино-2',5'-диизопропил-, 4-диметиламино-2'-диметил-, 4-диметиламино-2',6'-диметил- и 4-диметиламино-2',4',6'-триметил. Частота данного колебания (~ 960 см<sup>-1</sup>) испытывает изменения, лишь незначительно превышающие 1 см<sup>-1</sup>, при отсутствии стерич. препятствий. У ряда соединений с орто-заместителями частота заметно смещается (~ 10 см<sup>-1</sup>) в область высоких частот. Интенсивность полосы поглощения мало зависит от строения соединения. Напротив, коэф. экстинкции и ширина полосы чувствительны к наличию стерич. препятствий в молекуле. В последнем случае ширина полосы резко возрастает (до 3 раз). Наблюдаемые факты объясняются уменьшением времени жизни возбужденного состояния молекулы из-за стерич. препятствий. Предполагается, что дезактивация неплоских колебаний C—H этиленовой группы сопровождается возбуждением вращательных качаний фенильных колец вокруг связи C<sub>sp</sub>—C=.

В. Алексанян

38647. Исследование при помощи инфракрасной спектроскопии гидразина и дигидразинмеркурогалогенидов. Бродерсен (Infrarotspektroskopische Untersuchung von Quecksilber (II)-Hydrazin-halogeniden. Brodersen Klaus), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1957, 290, № 1-2, 24—34 (нем.)

При помощи ИК-спектров исследовано пространственное расположение групп NH<sub>2</sub> в гидразине комплексных соединений [Hg(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> (I), [Hg(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)]Cl<sub>2</sub> (II) и [Hg(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)]Br<sub>2</sub> (III). Спектры свидетельствуют об отсутствии в этих в-вах чистой транс-формы. Показано, что обе группы N—H гидразина в [Hg<sub>2</sub>N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> (IV) и [Hg<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> (V) находятся в цис-форме. Дано отнесение частот в спектрах I—V к колебаниям углов и связей.

Е. Покровский

38648. О структуре некоторых амидоксимов. Барран, Мати-Нозль, Мати (Sur la structure de quelques amidoximes. Barrans Jean, Mathis Noël Raymonde, m-me, Mathis Ferdi-

nand), C. r. Acad. sci., 1957, 245, № 4, 419—422 (франц.)

С целью выяснения строения амидоксимов, получающихся при р-ции гидроксиланов с нитрилами по схеме R—C≡N + H<sub>2</sub>NOH → HON=C(R)—NH<sub>2</sub> (I) или HN=C(R)—NHOH получены ИК-спектры поглощения амидоксимов с R—H, CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub> и C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CHONH. В спектрах наблюдаются полосы поглощения при 930, 1400, 1600 и 3500 см<sup>-1</sup>. Появление двух полос поглощения в области 3300—3500 см<sup>-1</sup> связано с двумя типами валентных колебаний группы NH<sub>2</sub>, и, следовательно, амидоксими имеют строение I.

Е. Покровский

38649. Характеристические интегральные интенсивности в инфракрасных спектрах карбоновых кислот. Веноград, Сперр (Characteristic integrated intensities of bands in the infrared spectra of carboxylic acids. Wenograd Joseph, Spurr Robert A.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 22, 5844—5848 (англ.)

Измерены интегральные интенсивности полос соответствующих вал. кол. групп OH и C=O в ИК-спектрах поглощения р-ров уксусной, пропионовой, валериановой, капроновой, лауриновой, масляной, изомасляной, изокaproновой, пальмитиновой, стеариновой, фенилуксусной, бензойной, о-метилбензойной, сорбиновой, циннаминовой и фуриновой к-т в CCl<sub>4</sub>. Интегральная интенсивность A полосы свободной группы —OH равна ~1,2 (везде 10<sup>4</sup> см<sup>-2</sup>моль<sup>-1</sup>А) для несопряженных к-т жирного ряда и возрастает до 1,7 для к-т, где карбоксильная группа включена в сопряжение с системой двойных связей. Значения A полосы связанного гидроксильного соответственно равны 10,6 и 15,5. Измеренные константы диссоциации приблизительно постоянны у к-т одного типа и составляют соответственно 4,5 · 10<sup>-4</sup> и 2,2 · 10<sup>-4</sup> моль/л. В ряду алифатич. к-т обнаруживается слабая тенденция к росту константы диссоциации с увеличением длины углеродной цепи. Для полосы C=O в алифатич. неассоциированных к-тах величина A составляет 3,6, в сопряженных к-тах 4,6. Значения A полосы ассоциированной карбоксильной группы обоих типов к-т равны 4,5 и 5,9 соответственно.

В. Алексанян

38650. Интенсивности инфракрасных полос поглощения n-парафиновых углеводородов. Джонс (The intensities of the infra-red absorption bands of n-paraffin hydrocarbons. Jones R. N.), Spectrochim. acta, 1957, 9, № 3, 235—251 (англ.)

Измерены эффективные мол. коэф. поглощения,

$\epsilon_{\text{макс}}^{(a)} = 1/Cl \cdot \lg(T_0/T)_{\text{макс}}$ , где  $(T_0/T)_{\text{макс}}$  — оптич. плотности в максимумах поглощения полос в ИК-спектрах р-ров n-гексана, n-гептана, n-октана, n-нонана, n-декана, n-ундекана, n-додекана, n-тридекана, n-тетрадекана, n-пентадекана, n-гексадекана, n-гептадекана, n-октадекана, эйкозана, тетракозана, гексакозана, октакозана, дотриаконтана и гексатриаконтана в CCl<sub>4</sub> и CS<sub>2</sub>. Особое внимание обращено на уменьшение ошибок, связанных с конечной шириной щели спектрометра, рассеянной радиацией, электрич. и механич. инерцией записывающей системы и другими причинами. Первый и второй из перечисленных типов ошибок минимальны при отношении

вычисленной спектральной ширины щели к  $\Delta\nu_{1/2}^{(a)}$  при < 0,2 и применении 2-лучевой схемы. Для устранения ошибок, связанных с инерционностью записывающей системы, рекомендуется подбирать скорость сканирования, пригодную для записи самого узкого пика в спектре. Оценка абс. ошибки измерения невозможна из-за отсутствия стандартов интенсивностей. Отмечается линейный рост интенсивностей полос валентных и деформационных колебаний метиленовых



групп с увеличением длины цепи. Прямые линии в большинстве случаев проходят вблизи центра координатной системы. Для полос 1467 и 1457—1458  $\text{см}^{-1}$  имеются аномалии, объясняемые наличием еще одной полосы при  $\sim 1460 \text{ см}^{-1}$ . Высказано предположение, что эта полоса обусловлена взаимодействием деформационных колебаний и первым обертоном маятниковых колебаний метиленовых групп при подходящих конформациях цепи. Полосы метильных групп обнаруживаются при увеличении длины цепи небольшой рост интенсивности, объясняемый наложением соседних полос метиленовых групп и общим увеличением фона.

**38651. Инфракрасные спектры нитро- и других кислородсодержащих соединений азота.** Браун (The infrared spectra of nitro and other oxidized nitrogen compounds. Brown John F. Jr, J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 23, 6341—6351 (англ.))

Исследуются ИК-спектры нитроалканов (II), нитроалкенов (III), ароматич. нитросоединений (III), нитратов (IV) и некоторых нитрозопроизводных (V) с целью определения характеристич. полос отдельных структурных элементов этих молекул. Обобщены литературные данные по спектрам более 150 соединений классов I—V. Удалось установить следующие области расположения частот группы  $\text{NO}_2$  в I—IV (в  $\mu$ , 1-я цифра — частота антисимметричного колебания, 2-я — симметричного):  $\text{RONO}_2$  ( $6,10 \pm 0,05$ ;  $7,82 \pm 0,04$ ),  $\text{Cl}_2\text{CNO}_2$  ( $6,21$  и  $7,62$ ),  $\text{RCl}_2\text{CNO}_2$  ( $6,30 \pm 0,04$ ;  $7,51 \pm 0,04$ )  $\text{RCH}(\text{NO}_2)_2$  ( $6,32 \pm 0,03$ ;  $7,50 \pm 0,02$ ),  $\text{RXCHNO}_2$ , где X — Cl, Br ( $6,35 \pm 0,02$ ;  $7,42 \pm 0,03$ ),  $\text{R}_2\text{C}(\text{NO}_2)_2$  ( $6,36$  и  $7,54 \pm 0,02$ ),  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  ( $6,38$  и  $7,26$ ),  $\text{R}_2\text{CCINO}_2$  ( $6,39$  и  $7,45$ ),  $\text{RCH}_2\text{NO}_2$  ( $6,42 \pm 0,03$ ;  $7,27 \pm 0,04$ ),  $\text{R}_2\text{CHNO}_2$  ( $6,45 \pm 0,02$ ;  $7,30 \pm 0,06$ ),  $\text{R}_3\text{CNO}_2$  ( $6,49 \pm 0,02$ ;  $7,41 \pm 0,04$ ),  $\text{RC}(\text{NO}_2)_2\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{R}$  ( $6,47$  и  $7,4$ ),  $\text{RCH}=\text{CCINO}_2$  ( $6,47$  и  $7,51$ ),  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$  ( $6,55 \pm 0,08$ ;  $7,42 \pm 0,06$ ),  $\text{C}=\text{CNO}_2$  ( $6,56 \pm 0,02$ ;  $7,39 \pm 0,03$ ), то же, но ди- и триалкилэтилены ( $6,60 \pm 0,02$ ;  $7,43 \pm 0,05$ ),  $\text{RC}(\text{NO}_2)_2\text{K}$  ( $8,05$  и  $8,69$ ). Более детальное сопоставление показывает, что наличие электроотрицательных групп у атома C при группе  $\text{NO}_2$  вызывает смещение симметричной и антисимметричной частот в сторону длинных волн. Аналогичное наблюдается и для  $m$ -,  $p$ -замещенных бензола. По данным автора, на частоты  $\nu(\text{CH}_2)$ ,  $\nu(\text{C}=\text{C})$  и неплоскодеформац.=CH группа  $\text{NO}_2$  особого влияния не оказывает. Отмечается, что для группы  $\text{CH}_3-\text{CNO}_2$  характерны также пики  $7,17$  и  $7,3$ , а для  $(\text{CH}_3)_2\text{CNO}_2$  пики —  $7,16 \pm 0,04$ ;  $7,28 \pm 0,02$ ;  $7,40 \pm 0,05$  и  $11,72 \pm 0,11 \mu$ . В сопряженных II симм. и несимм. частоты группы  $\text{NO}_2$  смещаются до  $6,45-6,65$  ( $\epsilon = 400$ ) и  $7,35-7,5$  ( $\epsilon = 300$ ) соответственно. В III хорошо выражены полосы при  $11,78 \pm 0,12 \mu$  ( $\nu(\text{C}=\text{N})$ ). Для IV указываются дополнительные полосы  $11,68 \pm 0,21$ ;  $13,29 \pm 0,14$ ;  $14,30 \pm 0,22 \mu$ , для V при  $7,16 \pm 0,02$  и  $8,29 \pm 0,05 \mu$ . Интенсивность несимметрич. частоты группы  $\text{NO}_2$  мало зависит от структуры; напротив, интенсивность полосы симм. колебания изменяется существенно. Напр.: для I  $\epsilon = 100$  ед. II  $\epsilon = 300$ , III  $\epsilon' = 600$  на одну  $\text{NO}_2$ -группу. Оказалось также, что частоты симм. колебаний  $\text{NO}_2$  в ароматич. соединениях не зависят от постоянной Гаммета  $\sigma$ ; лишь при более отрицательных  $\sigma$  интенсивность полос несколько возрастает. Антисимм. частоты связаны с  $\sigma$  линейной зависимостью. Зависимость положения частот от природы радикалов объяснены с позиций теории резонанса.

**38652. Изучение стеруловой кислоты и некоторых родственных ей соединений с помощью инфракрасных спектров.** Верма, Дас-Гупта, Натх, Аггарвал (Infra-red studies of sterculic acid and some related compounds. Verma J. P., Das Gupta

Sharda, Nath Bhola, Aggarwal J. S., J. Indian Chem. Soc., 1956, 33, № 2, 411—414 (англ.))

С целью изучения строения стеруловой к-ты, природного соединения, выделяемого от растения *Sterculia foetida*, получены ИК-спектры этого соединения (I), продукта его дегидрирования (II) и синтетич. метиловых эфиров следующих к-т:  $\omega$ -(2-н-октилциклопропенил-1)-октановой (III),  $\omega$ -(2-н-октилциклопропил)-октановой (IV),  $\omega$ -(2-н-октилциклопропенил-1)-додекановой (V),  $\omega$ -(2-н-октилциклопропил)-додекановой (VI). В области  $9,8-10 \mu$  в спектре I найдена частота  $9,92 \mu$ , у II слабая полоса  $9,7 \mu$ , у синтетич. ских III—VI полоса  $9,90 \mu$ . Эти полосы могут быть отнесены к частотам трехчленного цикла. Однако в области кратных связей имеет место существенное отличие спектров: если в I наблюдается частота  $6,09 \mu$ , то в спектрах II—VI она отсутствует. Эти факты, а также сопоставление йодных чисел I—VI позволяют авторам отвергнуть предположение Нана (Nunn, J. Chem. Soc., 1952, 313) о присутствии кратной связи в циклопропановом цикле и, следовательно, подтвердить сомнению строение I как  $\omega$ -(2-н-октилциклопропенил-1)-октановой к-ты.

**38653. Введение серы в органические соединения.** Ю. Егоров

**XI. Приготовление тиобензофенонов. Инфракрасные спектры этих соединений.** Лозах, Гийузо (Sulfuration des composés organiques (XI). Préparation de thiobenzophénones. Spectres infrarouges de ces composés. Lozas'h Noël, Guillaouzo Geneviève, Bull. Soc. chim. France, 1957, № 10, 1221—1224 (франц.))

Действием  $\text{PS}_5$  на соответствующие бензофеноны приготовлены 10 тиобензофенонов: тиобензофенол, 4,4'-диметил-, 4-метокси-, 3,4'-диметокси-, 4,4'-диметокси-, 3,4,4'-триметокси-, 2,4,3',4'-тетраметокси-, 2,4,6,4'-тетраметокси-, 2,5,3',4'-тетраметокси- и 3,4,3',4'-тетраметокситиобензофеноны. Получены ИК-спектры в области вал. кол.  $\text{C}=\text{S}$  ( $1100-1250 \text{ см}^{-1}$ ) всех указанных соединений и сопоставлены со спектрами соответствующих карбонильных соединений. Частота вал. кол.  $\text{C}=\text{S}$  во всех тиобензофенонах находится в области  $1207-1225 \text{ см}^{-1}$ . Отношение частоты вал. кол.  $\text{C}=\text{O}$  в бензофенонах к частоте вал. кол.  $\text{C}=\text{S}$  в тиобензофенонах для всех соединений лежит в пределах  $1,34-1,37$ . Часть X см. РЖХим, 1957, 4369.

**38654. Инфракрасные спектры алленовых соединений.** Уотиз, Манкузо (Infrared spectra of allenic compounds. Wotiz John H., Mancuso Dale E., J. Organ Chem., 1957, 22, № 2, 207—211 (англ.))

Рассмотрены ИК-спектры 58 алленовых соединений, 8 из которых синтезированы впервые. Полосы  $1950 \text{ см}^{-1}$  и  $850 \text{ см}^{-1}$  характеризуют систему алленовых связей. Полоса  $1950 \text{ см}^{-1}$ , соответствующая антисимм. вал. кол.  $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ , при наличии конечной группы  $=\text{CH}_2$  и одного заместителя ( $\text{CO}_2\text{H}$ ,  $\text{CO}_2\text{R}$ ,  $\text{CONH}_2$ ,  $\text{COCl}$ ,  $\text{COR}$ ,  $\text{CF}_3$ ,  $\text{CN}$ ) дублетна. При последовательном замещении атомов H аллена на группы  $\text{C}_6\text{H}_5$  или  $\text{CH}_3$  интенсивность полосы резко падает. Полоса  $850 \text{ см}^{-1}$  является характерной для конечной группы  $=\text{CH}_2$ .  $\text{C}_4\text{H}_9\text{C}(\text{COCl})=\text{C}=\text{CH}_2$  (I) получен при добавлении  $0,31$  моля  $\text{C}_4\text{H}_9\text{C}(\text{COONa})=\text{C}=\text{CH}_2$  к р-ру  $0,37$  моля  $\text{ClOCCOCl}$  в  $100 \text{ мл}$  сухого  $\text{C}_6\text{H}_6$ , выход  $71\%$ , т. кип.  $73-74^\circ/8 \text{ мм}$   $n_D^{25} 1,4812$ ,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}=\text{CH}_2$  (II) получают из  $0,077$  моля  $\text{CH}_3\text{MgBr}$ ,  $0,04$  моля  $\text{CdCl}_2$  и  $0,076$  моля I в  $50 \text{ мл}$   $\text{C}_6\text{H}_6$ ; при перегонке выделяют  $4 \text{ г}$  в-ва, т. кип.  $47-51^\circ/2 \text{ мм}$ , которые обрабатывают для удаления I  $10 \text{ мл}$  жидкого  $\text{NH}_3$ ; выход II  $1 \text{ г}$ , т. кип.  $60^\circ/3 \text{ мм}$ . Для 2,4-динитрофенилгидразона II т. пл.  $137-138^\circ$  (из сп.).  $\text{C}_4\text{H}_9\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})=\text{C}=\text{CH}_2$  (III) получен из  $0,033$  моля  $\text{C}_4\text{H}_9\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{MgBr}$  и газообразного  $\text{CH}_2\text{O}$  (из  $60 \text{ г}$  твердого  $\text{CH}_2\text{O}$ ), выход  $76\%$  т. кип.



57°/0,6 мм,  $n_D^{25}$  1,4686. Для 3,5-динитробензоата III т. пл. 36—37°.  $(CH_3)_3CSOHC(C_6H_5)=C=CH_2$  (IV) получен из 0,28 моля Zn, 0,25 моля  $C_4H_9C\equiv CSH_2Br$  и 0,3 моля  $(CH_3)_3CHO$  в смеси эфира,  $C_6H_6$ , тетрагидрофурана и диоксана, выход 66%, т. кип. 76—84°/2 мм,  $n_D^{25}$  1,4551—1,4557. По данным ИК-спектра в-во содержит примесь  $C_4H_9C\equiv CSH_2CHOHC(CH_3)_2$  (V). Для получения  $(CH_3)_3CCOHC=C=CHC_6H_5$  (VI) к р-ру 0,038 моля IV в 20 мл ацетона добавляют 0,033 моля  $CrO_3$  в р-ре 2,8 мл  $H_2SO_4$  и 20 мл воды при  $-4^\circ$ , продукт экстрагируют эфиром и выделяют 3,1 г в-ва, т. кип. 88—91°/0,7 мм,  $n_D^{25}$  1,4504 (смесь V и  $C_4H_9C\equiv CSH_2COC(CH_3)_2$ ). Эту смесь (1 г) в р-ре 10 мл спирта обрабатывают 20 мл 5%-ного  $Na_2CO_3$  при 50°, т. кип. VI 65°/0,8 мм,  $n_D^{25}$  1,4523.  $(CH_3)_2C=C=CHCH_3$  получен при действии 0,37 моля  $LiAlH_4$  на 0,33 моля  $CH_3C\equiv CCl-(CH_3)_2CH_3$  в 1 л  $C_6H_6$ , выход 18%, т. кип. 70—72°,  $n_D^{25}$  1,4285. Анализ ИК-спектров и спектров комб. расс. показал присутствие 20%  $(CH_3)_2C=CHC\equiv CCH_3$ .  $(C_6H_5)_2C=C(C_6H_5)_2$  получен кипячением 0,5 моля  $(C_6H_5)_2CBr-C(C_6H_5)_2$  и 100 г KOH в 500 мл спирта, выход 53%, т. пл. 164—166° (из ацетона). В. Винокуров

38655. Исследования инфракрасных спектров синтетических носителей кислорода. Уэно, Мартелл (Infrared studies on synthetic oxygen carriers. Ueno K. Keihei, Martell Arthur E.), J. Phys., 1956, 60, № 9, 1270—1275 (англ.).

Продолжена работа (РЖХим, 1956, 57249) по изучению ИК-спектров внутрикомплексных соединений (ВКС), способных к поглощению  $O_2$ . Измерены ИК-спектры поглощения в области 400—4000  $cm^{-1}$  для бис-салицилальдегидэтилендиамина (I) и его ВКС с  $Co(2+)$ ,  $Ni(2+)$ ,  $Co(2+)$  и  $VO(2+)$ . Из всех металл. ВКС способностью к обратимому поглощению  $O_2$  обладает только комплекс I с  $Co(2+)$ . Широкая полоса ~2600  $cm^{-1}$ , встречающаяся только в спектре I, отнесена к вал. кол. ассоциированной группы O—H. Из приводимых структур I и его ВКС следует, что в последних должна происходить плоская квадратная координация связей металла с таким тетраэдратным лигандом, как I, причем связь V—O расположена перпендикулярно плоскости молекулы. Для указанных ВКС найдены 4 характеристич. полосы поглощения в областях 636—626; 593—598, 547—552 и 520—500  $cm^{-1}$ , которые, по-видимому, отвечают связям металл-лиганд, а интенсивная полоса 1298  $cm^{-1}$  отнесена к вал. кол. V—O. Так как способность к поглощению  $O_2$  также зависит от хим. способа получения комплекса, то спектры ВКС I с  $Co(2+)$  были изучены для двух идентичных по составу, но полученных разными путями образцов, из которых один неактивен, а другой активен в отношении поглощения  $O_2$ . Разницу в спектрах авторы приписывают различному расположению молекул в кристаллич. решетке. Произведено подробное отнесение полос неактивного и активного образцов, причем для последнего до и после поглощения  $O_2$ . Полоса 565  $cm^{-1}$  отнесена к вал. кол. связи Co—O в группе Co—O—O—Co в кристалле после поглощения  $O_2$ . Е. Шусторович

38656. Дальнейшие замечания о строении черного анилина на основании ИК-спектров поглощения. Урбанский Т., Шниц-Леванская К. (Further remarks on the structure of aniline black on the basis of infrared absorption spectra. Urban T., Szyz Lewan K.), Bull. Acad. polon. sci., 1957, Cl. 3, 5, № 2, 203—208, XVIII (англ.; рез. русск.).

В предыдущей работе (РЖХим, 1958, 27616) была выдвинута гипотеза, что эмеральдин и черный анилин (пернигранилин) и незеленеющий черный анилин содержат в своих молекулах группировку дианилинхинона. Эта гипотеза была основана на сравнении УФ-спектров поглощения ряда соединений в р-ре серной

к-ты. В настоящей работе авторы приводят дальнейшие доказательства в пользу этой гипотезы. Они основаны на сравнении ИК-спектров поглощения суспензии следующих соединений в парафиновом масле: эмеральдин, черный анилин, незеленеющий черный анилин, анилинхинон, дианилинхинон, феназин.

Резюме авторов

38657. Исследование взаимодействия молекул с поверхностью алюмосиликата и силиката методом инфракрасных спектров поглощения. Флимон В. Н., Оптика и спектроскопия, 1956, 1, № 4, 490—499

Исследованы ИК-спектры ряда адсорбированных органич. соединений ( $n$ -гексана,  $CCl_4$ ,  $CHCl_3$ ,  $C_6H_5Cl$ ,  $CH_3I$ ,  $C_6H_6$ ,  $C_6H_5CH_3$ ,  $C_6H_5(CH_3)_2$ ,  $CH_3COCH_3$ ,  $C_6H_5NH_2$ ,  $C_6H_5N(CH_3)_2$ ,  $C_6H_5N$  и др.) в области 8000—5500  $cm^{-1}$ . Прослежены наступающие при адсорбции изменения полосы O—H-групп адсорбентов, а также валентных колебаний связей Na—H, C—H и O—H некоторых адсорбированных соединений. Обнаруженные изменения спектров молекул при адсорбции рассматриваются как результат образования водородной связи между гидроксильными группами и адсорбированными молекулами. В частности при уменьшении основности N (при переходе бензиламин →  $n$ -фенилендиамин → анилин → метиламин → пиррол) наблюдается увеличение (от 20  $cm^{-1}$  до 160  $cm^{-1}$ ) сдвига полосы N—H для адсорбированных молекул в сторону меньших частот (исключение составляет пиррол). Это увеличение сдвига полосы N—H объясняется смещением электронов в направлении N под действием «протонизованного» атома водорода группы OH поверхности адсорбента. В случае пиррола сдвиг невелик (10  $cm^{-1}$ ) вследствие устойчивости  $\pi$ -электронного секстета молекулы. Одинаковые изменения спектров этих в-в при адсорбции их на алюмосиликате и силикате свидетельствуют о сходстве OH-групп адсорбентов. Г. Винокуров

38658. Микроволновой спектр, структура и барьер внутреннего вращения в метилсилане. Килб, Пилс (Microwave spectrum, structure, and internal barrier of methyl silane. Kilb R. W., Pierce Louis), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 1, 108—112 (англ.).

Измерены частоты переходов  $J=0 \rightarrow 1$  и  $1 \rightarrow 2$  в шести изотопически замещ. симметричных волчках  $CH_3SiH_3$  и частоты переходов  $a$ -типа  $J=0 \rightarrow 1$ ,  $1 \rightarrow 2$  и  $\Delta J=0$  ( $J$  от 8 до 15) в десяти изотопически замещ. асимметричных волчках (в 6 случаях с одной симметричной группой). Все изотопически замещ. молекулы были специально синтезированы. Анализ спектров асимметричных волчков с внутренним вращением симметричной группы проводился на основе недавно разработанной теории (РЖХим, 1956, 12147; 1958, 31472). Найдены значения 17 вращательных постоянных  $b$  и 10 вращательных постоянных  $c$ , которые вместе со значениями постоянных  $b$  еще для 6 изотопных молекул  $CH_3SiH_3$  типа симметричного волчка, определенными ранее (Lide D. R., Jr., Coles D. K., Phys. Rev., 1950, 80, 911), позволили определить следующие параметры молекул:  $r_{SiC}$  1,8668  $\pm$   $\pm$  0,0005 Å,  $r_{SiH}$  1,485  $\pm$  0,005 Å,  $\angle HSiH$  108°15'  $\pm$  30',  $r_{CH}$  1,093  $\pm$  0,005 Å,  $\angle HCH$  107°40'  $\pm$  30'. Дипольные моменты, определенные по эффекту Штарка на линии  $J=0 \rightarrow 1$ , для всех изотопных молекул лежат в интервале 0,73  $\pm$  0,02 D. Сравнение рассчитанных частот перехода  $J=0 \rightarrow 1$  с наблюдаемыми для молекул  $CH_3DSiH_2D$  и  $CH_3DSiH_2H$  показало, что равновесной конфигурацией соответствует *транс*-расположение атомов водорода в группах  $CH_3$  и  $SiH_3$ . Величина барьера внутреннего вращения определялась по дублетному расщеплению линий асимметричных волчков, обуслов-

ленному связью вращения молекулы как целого с внутренним вращением. Предполагая, что потенциал внутреннего вращения имеет вид  $V = \frac{1}{2}V_3(1 - \cos 3\alpha) + \frac{1}{2}V_6(1 - \cos 6\alpha)$ , авторы не могли, однако, найти  $V_3$  и  $V_6$  независимо; так, для  $\text{CH}_3\text{SiH}_2\text{D}$   $V_3 = 1718$  при  $V_6 = 0$  и  $V_6 = 100$  кал при  $V_3 = 1620$  кал. Можно полагать для метилсилана  $V_3 = 1700 \pm 100$  кал,  $V_6 \sim 0-150$  кал.

Т. Бирштейн  
38659. Квадрупольный резонанс йода в  $\text{JCl}_3$  и  $\text{AlJ}_3$ . Хагивара, Като, Абэ, Минэмацу (Iodide quadrupole resonances in  $\text{JCl}_3$  and  $\text{AlJ}_3$ . Hagiwara Shigeo, Kato Kiyoe, Abe Yoshihito, Minematsu Midori), J. Phys. Soc. Japan, 1957, 12, № 10, 1166 (англ.)

Квадрупольный резонанс  $\text{J}^{127}$  в  $\text{JCl}_3$  и  $\text{AlJ}_3$  был изучен при двух т-рах. Квадрупольная постоянная в  $\text{JCl}_3$  близка к таковой в  $\text{JCl}$ . Результаты показывают, что квадрупольное поглощение возникает за счет атома йода в  $\text{JCl}_2^+$ , а в анионе  $\text{JCl}_4^-$  резонанс отсутствует ввиду заполненности  $p$ -орбит йода. В  $\text{AlJ}_3$  наблюдались две частоты для каждого атома йода. Наличие косвенного спин-спинового взаимодействия, приводящее к уширению линий, не подтверждено.

В. Бендерский  
38660. Ядерный квадрупольный резонанс изотопов сурьмы в кристаллах. Огава (Nuclear quadrupole resonance of antimony isotopes in solids. Ogawa Shizuko), J. Phys. Soc. Japan, 1957, 12, № 10, 1105-1110 (англ.)

С большой точностью измерены частоты квадрупольного резонанса  $\text{Sb}^{121}$  и  $\text{Sb}^{123}$  в  $\text{SbCl}_3$  и  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Резонансные частоты интерпретируются в членах квадрупольных и гексадекапольных взаимодействий (ГДВ); последние возникают при значении ядерного спина  $I \geq 2$  и электронной конфигурации с участием  $d$ - или  $f$ -орбит. В  $\text{SbCl}_3$  результаты в основном совпадают с ранее полученными (РЖХим, 1956, 38714), хотя константа ГДВ оказалась в несколько раз меньше и не превышает эксперим. ошибки. В  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  наличие ГДВ согласуется с требованиями симметрии. Измерены константы этих взаимодействий:  $|eQq|_{\text{Sb}^{121}} = 551\,382,2$  кГц,  $|eQq|_{\text{Sb}^{123}} = 702\,877,3$ ,  $|eMm|_{\text{Sb}^{121}} = 18 \pm 10$ ,  $|eMm|_{\text{Sb}^{123}} = 12 \pm 5$ ,  $\eta = 0,0006$ . Вклад тепловых колебаний молекул в кристалле считается малым. Возникновение ГДВ объяснено  $P-d$ гибридизацией АО сурьмы.

В. Бендерский  
38661. Парамагнитное резонансное поглощение йода. Бауэрс, Кампер, Ластиг (Paramagnetic resonance absorption in iodine. Bowers K. D., Kamper R. A., Lustic C. D.), Proc. Phys. Soc., 1957, B70, № 12, 1176-1177 (англ.)

Изучен спектр электронного резонанса свободных атомов  $\text{I}^{127}$ , возникающих при фотодиссоциации мол. пара в резонаторе при освещении Hg- или Xe-лампой. Давление в резонаторе было меньше 1 мм рт. ст. Судя по интенсивности линий, конц-ия свободных атомов йода не изменяется, если парц. давление йода поддерживается на уровне 0,1 мм рт. ст., а общее давление увеличивать добавлением воздуха; она не зависит также от конц-ии молекул йода в интервале парц. давл. 0,02-0,2 мм рт. ст. Эти факты наблюдаются и при некотором изменении длины волны падающего света около 4990 Å (край видимой полосы мол. йода). Все изложенное говорит в пользу того, что скорости фотодиссоциации и рекомбинации йода не зависят от давления. Обсуждается вопрос о механизме фотодиссоциации. Механизмом рекомбинации будут, вероятно, всего, тройные соударения, с молекулой йода в качестве третьего тела. Определено отношение электронного  $g$ -фактора атомов йода к  $g$ -фактору протона:  $438,528 \pm 0,001$ , и к  $g$ -фактору свободного электрона:  $0,666225 \pm 1,5 \cdot 10^{-6}$ ; связь моментов атома — расщепления — типа.

К. Валиев

38662. Электронный резонанс хромароматических комплексов. Эльшнер, Херцог (Elektronenresonanz bei Chrom(I)-Aromatenkomplexen. Elschner B., Herzog S.), Z. Naturforsch., 1957, 12a, № 10, 860-862 (нем.)

Исследован электронный резонанс на частоте 9800 МГц в 0,01 М водн. р-рах двух ароматич. комплексов иона  $\text{Cr}^{+3}$ :  $[(\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{Cr}] \cdot \text{J}$  (I) и  $[(\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{Cr}] \cdot \text{Cl}$  (II). В I обнаружены 8 компонентов сверхтонкой структуры от протонов ароматич. колец; интервалы между компонентами равны  $3,30 \pm 0,15$  э. Интенсивности линии легко объясняются при допущении, что непарный электрон иона  $\text{Cr}^{+3}$  взаимодействует с 11 равноправными протонами; тогда должны наблюдаться 12 линий, но 4 крайние линии очень слабы и не обнаруживаются. В спектре II обнаружено 7 компонентов сверхтонкой структуры; их интенсивности объясняются при учете взаимодействия непарного электрона с 10 протонами (крайние линии также не обнаружены); интервал между компонентами равен  $3,25 \pm 0,20$  э. Судя по спектру, ионы  $\text{Cr}^{+3}$  как в I, так и в II расположены между плоскостями ароматич. колец. Благодаря этому непарный электрон иона  $\text{Cr}^{+3}$  взаимодействует с протонами только этих двух колец, т. е. с 11 и 10 протонами для I и II соответственно.

К. Валиев

38663. Спектры электронного парамагнитного резонанса облученных нативных и денатурированных белков. Блюменфельд Л. А., Калмансон А. Э., Докл. АН СССР, 1957, 117, № 1, 72-74

Наблюдавшиеся ранее спектры электронного парамагнитного резонанса белковых систем, замороженных и лиофилизированных в момент протекания ферментативного процесса, были интерпретированы как спектры непарных электронов, принадлежащих белкам, и локализованных в этих молекулах (РЖХимВх, 1957, 25076). Возбужденное триплетное состояние молекулы белка не заселено из-за его удаленности от основного; непарные электроны, вероятнее всего, возникают во временных образующихся в процессе р-ции комплексах субстрат-фермент, простетич. группа-апофермент и т. д. При торможении ферментативного процесса или израсходовании субстратов спектры не обнаруживаются. Указанные комплексы подобны примесным полупроводникам; непарные электроны комплексов находятся в зоне проводимости и могут мигрировать по водородно-пептидным цепочкам поперек главных полипептидных цепей. Авторы объясняют с точки зрения указанной модели спектры, полученные на сухих нативных и денатурированных, но подвергнутых  $\gamma$ -излучению ядер  $\text{Co}^{60}$ , белковых препаратов. До облучения спектры отсутствуют. Белки и лиофилизированные ткани после облучения дали слабые и узкие (полуширина 1,5-2 э) линии, не отличимые от линий белковых препаратов, зафиксированных в момент протекания ферментативного процесса. Если белковый р-р перед высушиванием и облучением подвергнуть тепловой денатурации, то вместо слабых и узких линий появляются интенсивные и широкие. Эти результаты находят объяснение с точки зрения модели «полупроводника»: тепловая денатурация нарушает каналы проводимости, двигаясь по которым электроны могут рекомбинировать с дырками. В облученных аминокислотах и пептидах обнаруживаются широкие и интенсивные сигналы со сверхтонкой структурой; последняя позволяет судить о локализации непарного электрона. Так, в спектре анализа имеется 5 компонентов сверхтонкой структуры с интенсивностями 1:4:6:4:1; непарный электрон, по-видимому, связан с радикалом  $[\text{C}_2\text{H}_4]^+$ .

К. Валиев

38664. Вариационное вычисление ядерного магнитного экранирования протонов. Мак-Гарви (Va-



riational calculation of the nuclear magnetic shielding of the proton. McGarvey Bruce R.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 1, 68—74 (англ.)

Коэффициент магнитного экранирования ядер, наблюдаемого в опытах по ядерному резонансу и обусловленного взаимодействием электронов, окружающих ядро, с внешним магнитным полем, обычно вычисляется методом теории возмущений (теория Рамзея), но для этого требуется знать волновые функции и энергии возмущенных состояний атома (молекулы). По-видимому, в случае простых молекул более удобным для вычисления окажется вариационный метод. Предполагается, что в отсутствие внешнего поля молекула не имеет результирующего орбитального или спинного момента и характеризуется гамильтонианом  $\mathcal{H}_0$ ; после наложения внешнего поля гамильтониан молекулы имеет вид  $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mu \mathcal{H}_1 + H \mathcal{H}_2 + \mu H \mathcal{H}_3$ , где  $\mu$  — магнитный момент ядра, направленный вдоль внешнего поля,  $\mu \mathcal{H}_1$  — энергия момента  $\mu$  в экранирующем поле  $\mathcal{H}_1$ ,  $\mathcal{H}_2$  — оператор наведенного орбитального момента,  $\mathcal{H}_3$  — член, связанный с диамагнитной восприимчивостью молекулы. Варируемая функция выбирается в виде  $\psi = \alpha \psi_0 + \beta \mathcal{H}_2 \psi_0$ ,  $\mathcal{H}_2 \psi_0 = E_2 \psi_0$ ,  $\alpha$  коэф. экранирования  $\sigma$  определяется  $\sigma = (\partial E / \partial \mu H)_{\mu=0, H=0}$ . Конкретные расчеты выполнены для молекулы водорода, причем в качестве  $\psi_0$  последовательно выбирались функции 1) типа Гайтлера—Лондона, 2) типа Ванга и 3) простая МО. Вычисленные значения  $\sigma$  равны соответственно для указанных типов волновых функций 2,63; 2,74; 2,70 в согласии с имеющимся результатом, вычисленным методом теории возмущений: 2,68. Проведены вычисления  $\sigma$  вариационным методом для галогидоводородов, прием для этих в-в лучшие результаты получаются при перенесении точки, выбранной в качестве центра координат, в ядро галоида. Это связано с тем, что волновые функции большинства молекул центрированы на ядре галоида. Значения  $\sigma$  вычислены при допущении чисто ковалентной связи в одном случае и при допущении чисто ионной связи — в другом. Поскольку степень ионного характера связей была определена из опытов по квадрупольному резонансу, удалось вычислить значения  $\sigma$  с учетом только частично ионного характера связей. Вычисленные значения  $\sigma \cdot 10^5$  равны 0,99; 3,05; 3,66; 4,00, а измеренные 2,31; 3,11; 3,44; 4,23 для HF, HCl, HBr, HI соответственно. Аналогичным методом вычислены значения  $\sigma \cdot 10^5$  для гидридов VI группы; для  $H_2O$ ,  $H_2S$ ,  $H_2Se$  соответственно получены значения 1,77; 3,59; 3,94; измеренные на опыте значения 2,70; 3,06; 3,38. Как видно, в большинстве случаев получено хорошее согласие между вычисленными и измеренными значениями. Результаты расчета магнитного экранирования и сопоставление их с эксперим. значениями константы экранирования обсуждаются с точки зрения влияния ионного характера связей, длины связей и числа электронов в атоме, с которым связан водород.

К. Валиев  
38665. Теория ядерного магнитного экранирования в молекулах. I. Дальнедействующее дипольное экранирование протонов. Мак-Коннелл (Theory of nuclear magnetic shielding in molecules. I. Long-range dipolar shielding of protons. McConnell Harden M.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 1, 226—229 (англ.)

Магнитное экранирование ядер, приводящее к хим. сдвигу частот ядерного резонанса, создается в основном электронами, принадлежащими ядру  $N$ ; значения константы экранирования  $\sigma_N$  для большинства ядер равны  $\sim 10^{-3} - 10^{-2}$ . Только одно ядро — протон — обнаруживает очень малое сдвиг  $\sigma_p \approx 10^{-5}$ , и, кроме того, значения  $\sigma_p$  не коррелируют со степенью «кислотности» протона, т. е. с величиной электронной плотности на протоне. Видимо, для протонов главный вклад

в сдвиге дают электроны, принадлежащие другим ядрам, т. е.  $\sigma_p$  связано полем магнитных моментов, наведенных в других атомах. Работа представляет развитие теории ядерного экранирования Рамзея (Ramsey N. F., Phys. Rev., 1950, 78, 699; 1952, 86, 243), на случай такого дальнедействующего экранирования. Величина  $\sigma_N^G$  вычислена методом теории возмущений; индекс  $G$  показывает, что  $\sigma_N^G$  связано некоторой группой  $G$  электронов, не центрированных на протоне. В случае, когда группа  $G$  обладает осевой симметрией, получена ф-ла  $\sigma_N^G = (\chi_{||}^G - \chi_{\perp}^G) \langle 1 - 3 \cos^2 \gamma \rangle_{\text{ср}} / 3 R^3 L_0$ ,  $\chi_{||}^G$  и  $\chi_{\perp}^G$  — молярные восприимчивости группы  $G$  вдоль и перпендикулярно к оси симметрии,  $R$  — расстояние от протона до центра тяжести группы  $G$ ,  $\gamma$  — угол между  $R$  и осью симметрии  $G$ ,  $L_0$  — число Авогадро. Применимость приведенной ф-лы для колич. расчетов ограничена двумя трудностями: 1) нужно знать магнитную анизотропию электронной группы, 2) ф-ла получена в дипольном приближении, т. е. когда размер группы много меньше расстояния от центра группы до исследуемого ядра. С точки зрения развитой здесь модели большое положительное сдвиг протонного резонанса в ацетилене объясняется большой диамагнитной восприимчивостью  $\pi$ -электронов вдоль направления, параллельного оси молекулы, и очень малой — для перпендикулярного направления. Для объяснения наблюдаемых сдвигов в ряду  $CH_3F$ ,  $CH_3Cl$ ,  $CH_3Br$ ,  $CH_3I$  необходимо, чтобы  $|\Delta\chi| \approx 20\%$ , если в качестве группы  $G$  выбрать электроны галоида. Проведенное исследование показывает, что из данных по магнитному экранированию протонов получить сведения об электронной плотности на них прямым методом в ряде случаев оказывается невозможным. Дальнедействующее дипольное экранирование может играть значительную роль в жидкостях, причем в качестве группы электронов  $G$  могут оказаться электроны соседних к рассматриваемому ядру молекул. Эффект будет отличным от нуля, если соседняя молекула обладает магнитной анизотропией и не все ориентации (углы  $\gamma$ ) этой молекулы по отношению к рассматриваемой равновероятны.

К. Валиев

38666. Молекулярный перенос неравновесной ядерной спиновой намагниченности. Мак-Коннелл, Томпсон (Molecular transfer of nonequilibrium nuclear spin magnetization. McConnell Harden M., Thompson Don D.), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 4, 958—959 (англ.)

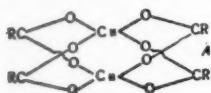
Обнаружено изменение относительных интенсивностей  $I$  резонансных линий в триплете от протонов  $NH_4^+$  в насыщ. р-рах нитрата аммония с pH 2,96 при изменении интенсивности переменного поля  $H_2$  и частоты модуляции статич. поля  $H_z$ . Эффект обусловлен обменом протонов с частотой  $T_e^{-1}$  между положениями  $A$ ;  $B$  и  $C$ , в которых резонансные частоты различны, и наблюдаем, если  $|\omega_A - \omega_B| = |\omega_B - \omega_C| \gg T_e^{-1}$  и время прохождения резонанса  $\delta \ll (T_1, T_2, T_e)$ . Эффект максимален ( $I_A : I_B : I_C = 1 : 1/3 : 1/3$ ), если  $T_e \ll \tau \ll T_1$ ,  $(\gamma H_1)^{-1} < \delta < (T_1, T_2, T_e)$  и  $\theta = 180^\circ$ , где  $\tau$  — время прохождения расстояний  $H_B - H_A$  и  $H_C - H_B$ ,  $\theta$  — угол поворота вектора намагниченности под действием  $H_1$  по отношению к  $H_z$ . В случае двух различных областей  $A$  и  $B$  при  $\theta = 180^\circ$ ;  $I_B = 0$ , если  $T_e \ll \tau$ , обычная, если  $T_e \gg \tau$ ; промежуточная, если  $\tau \sim T_e$ . У. Ковиллем

38667. Магнитные исследования солей меди (2+). Часть II. Аномальный парамагнетизм и  $\delta$ -связи в безводных и гидратированных  $n$ -алканкарбоновых солях меди (2+). Мартин, Уотерман (Magne-



tic studies with copper (II) salts. Part II. Anomalous paramagnetism and  $\delta$ -bonding in anhydrous and hydrated copper (II)  $n$ -alkanoates. Martin R. L., Waterman Hanneke, J. Chem. Soc., 1957, June, 2545—2551 (англ.)

Измерены молярные магнитные восприимчивости ( $\chi$ ) пропионата, бутирата, лаурата, стеарата и бегоната меди (2+) между 90 и 400° К. Зависимость  $\chi$  от  $T$ -ры аномальна и скорее соответствует антиферро-



магнетизму, чем закону Кюри. Как для кристаллогидратов, так и для безводн. солей  $\chi$  проходит через широкий максимум в области  $278 \pm 28^\circ$  К. Значения  $\chi$  при  $20^\circ$  ( $858 \pm 42 \cdot 10^{-6}$ ) совпадают с найденными (Amiel, Compt. Rend., 1938, 207, 1097) для солей 14 разных  $n$ -алканкарбоновых к-т. Исследованные соли и ацетат меди (часть I, РЖХим, 1958, 16828) обладают аналогичной структурой и являются двудерными внутренними комплексами  $[\text{Cu}_2(\text{RCOO})_4(\text{H}_2\text{O})_0 \text{ или } 2]$  строения А, в которых имеется очень слабая  $\delta$ -связь между атомами Си. Аномальные магнитные свойства комплексов объяснены наличием сильного обменного взаимодействия между атомами Си в двудерных молекулах, способных находиться в низшем синглетном диамагнитном и верхнем триплетном парамагнитном состояниях. Ниже максимума  $\chi$  растет в связи с увеличением вероятности триплетного состояния; падение  $\chi$  выше максимума вызвано преобладающим влиянием закона Кюри. Для всех исследованных автором соединений фактор расщепления  $g$  и разности энергий триплета и синглета  $J$  лежат в одной области;  $g = 2,15 \pm 0,08$  и  $J = 309 \pm 31 \text{ см}^{-1} = 0,88 \pm 0,09 \text{ ккал}$ . Величина  $J$  вдвое больше обменной энергии, связанной с  $\delta$ -связью Си—Си. Длина цепи R мало влияет на магнитные свойства соединения. И. Рысс

38668. К магнетохимии соединений U (5+). Рюдорф, Менцер (Zur Magnetochemie der Uran (V)-verbindungen. Rüdorff W., Menzer W.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1957, 292, № 4, 197—202 (нем.)

Методом Гюи измерены магнитные восприимчивости  $\text{LiUO}_3$  (I),  $\text{NaUO}_3$  (II),  $\text{UCl}_5$  (III) и  $\text{UCl}_5 \cdot \text{SOCl}_2$  (IV) для уранатов в интервале  $78-480^\circ$  К, для III  $77-398^\circ$  К и для IV  $77-293^\circ$  К. Уранаты подчиняются закону Кюри—Вейсса с  $\Delta = -293^\circ$  К (I) и  $-242^\circ$  К (II). Магнитные моменты равны соответственно  $1,81$  и  $1,66 \mu_B$ . У III и IV зависимость  $1/\chi$  (мол.) от  $T$  нелинейная, так что магнитные моменты зависят от  $T$ , составляя  $1,05 \mu_B$  при  $77^\circ$  К и  $1,42 \mu_B$  при  $398^\circ$  К (для III). Сравнительно низкие значения магнитных моментов уранатов лучше согласуются с предположением о наличии неспаренного  $6d$ -электрона и чисто спиновым магнетизмом ( $\mu = 1,73$ ), чем с наличием  $5f$ -электрона, при котором должен проявляться и орбитальный магнетизм, так что момент должен составлять  $2,54$ . Понижение момента по сравнению со значением  $1,73 \mu_B$  может быть обусловлено антиферромагнитными взаимодействиями в решетке. Магнитные данные опровергают предположение о том, что уран в I и II находится в окислительных состояниях  $4+$  или  $6+$ . Близость моментов III и IV показывает, что в IV имеются такие же цепи, как и в чистом III. Магнитные данные для III и IV также согласуются с конфигурацией  $6d^1$ . Р-ры III в  $\text{CCl}_4$  диамагнитны и содержат димерные молекулы  $\text{U}_2\text{Cl}_{10}$  со связью U—U. Полученные результаты согласуются с выводом о том, что в  $\text{ThJ}_3$  и  $\text{Na}(\text{NpO}_2)(\text{CH}_3\text{COO})_3$

атомы Th и Np также имеют неспаренный  $6d$ -электрон.

38669. Магнитные восприимчивости дихлоранилина Ni (2+) и его кладратных соединений с бензолом и пиридином. Кондо, Кубо (The magnetic susceptibilities of dicyanaminenickel (II) and the clathrate compounds thereof with benzene and pyridine. Kondo Michio, Kubo Masaji), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 12, 1648—1651 (англ.)

При стоянии  $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$  (I) в течение 2 месяцев или при нагревании при  $60^\circ$  в течение 2 недель получен образец, содержащий 87,9%  $\text{Ni}(\text{CN})_2\text{NH}_3$  (II) и не имеющий в ИК-спектре полос поглощения бензола. Измерены магнитные восприимчивости I, II и комплекса II с пиридином. Во всех случаях  $\mu$  на один атом Ni равен  $2,2 \mu_B$ . На основании данных рентгеноструктурного анализа, авторы принимают, что атомы Ni в этих в-вах неэквивалентны (Powell H. M., Rayner J. H., Nature, 1949, 163, 566; Rayner J. H., Powell H. M., J. Chem. Soc. 1952, 319); половина атомов образует 4 связи с группами CN в плоскости, а остальные атомы Ni—4 связи с —NC в плоскости и еще 2 связи с  $\text{NH}_3$ , дополняющие внутреннюю сферу до октаэдра из 6 атомов N. При этом средний  $\mu$  должен быть равен  $2,00 \mu_B$  (атом Ni в квадратной координации диамагнитен, а в октаэдрической имеет 2 неспаренных электрона).

М. Дяткина  
38670. Диэлектрическая постоянная. Исенака, Якёку-но рёки, 1957, 6, № 10, 29—30 (японск.)

38671. Измерения дипольных моментов производных тетразола. Кауфман, Эрнбергер, Мак-Юн (Dipole moment measurements of tetrazole derivatives. Kaufman Martin H., Ernsberger Fred M., McEwan William S.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 17, 4197—4201 (англ.)

С целью выяснения возможности применения измерений дипольных моментов ( $\mu$  в D) для определения мезоинного типа соединений (т. е. соединений ароматического характера и строения, представляемого как резонансный гибрид большого числа ионных структур) были измерены  $\mu$  (мостиковым методом при  $25^\circ$ ) 1-фенил-5-метил-5,64; 1,5-дифенил-5,95; 1,5-диметил-5,30; 1-метил-5-фенил-5,70; 1-этил-5,46; 2-этил-2,65; 1-этил-5-этиламино-7,36; 1-бутил-5-бутиламино-7,12; 2-метил-5-метиламино-2,55; 1,3-диметил-5-амино-4,02; 1,4-диметил-5-аминотетразолов 1,65; 1,4-диметилтетразолона 1,14. Сравнивая характеристики возможных ионных и ковалентных структур с опытными данными, авторы пришли к заключению о непригодности таких измерений для определения мезоинного характера соединений. Г. Карцев

38672. Координационные соединения нитробензола и анилина. Шукла, Бхандари (Co-ordination compounds of nitrobenzene and aniline. Shukla R. P., Bhandari S. K.), Agra Univ. J. Res. (Sci.), 1956, 5, № 2, 361—366 (англ.)

Обнаружены отклонения величин параксоров смесей нитробензола и анилина с бензолом и диоксаном от аддитивных — найденные значения во всех случаях оказались меньше вычисленных. Отмеченные аномалии как и ранее (Shukla, Bhagwat, J. Indian Chem. Soc. 1951, 29, 28, 679) объясняются с точки зрения резонанса структур. В случае смесей нитробензола и анилина с диоксаном имеет место также образование координационных соединений, поэтому для этих смесей величина отклонения больше. В. Александрия

38673. Изучение внутримолекулярного вращения. Тан Ао-цин, Кэсюэ тунбао, 1955, № 9, 36—40 (кит.)

38674. Простая модель для барьеров внутреннего вращения. II. Поворотные изомеры. Кривош, Мейсон (A simple model for barriers to internal

rotation. II. Rotational isomers. Kreevoy Maurice M., Mason Edward A., J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 18, 4851—4854 (англ.)

Предложенная ранее (сообщение I, РЖХим, 1956, 49912) модельная теория взаимодействия между несвязанными атомами и группами молекулы применена к расчету разности энергий  $\Delta E$  между *гош*- и *транс*-поворотными изомерами замещ. этанов и *транс*- и *цис*-формами замещ. этиленов. Теория основана на замене ван-дер-ваальсова отталкивания таких атомов или групп отталкиванием между свободными атомами или группами, известным из квантовомеханич. расчетов или эксперим. данных (так что теория не содержит произвольных параметров). Взаимодействие между атомами Вг и J заменяется соответственно взаимодействием между атомами Кг и Хе с потенциальными функциями соответственно  $\phi(r) = 4,694 \cdot 10^4 \exp(-2,76r) - 3888/r^6$  и  $\phi(r) = 6,342 \cdot 10^4 \exp(-2,50r) - 9473/r^6$  ккал/моль, полученными из исследования вторых виральных коэф. при высоких т-рах и рассеяния лучков. Для остальных атомов  $\phi(r)$  приведены ранее (см. ссылку выше). Для учета влияния парц. зарядов, обусловленных электроотрицательными атомами галогенов, к  $\phi(r)$  добавлялись кулоновские члены  $\sim 1/r$ . При расчете ван-дер-ваальсова отталкивания и влияния электростатич. зарядов атомы считались сферически симметричными. Углы внутреннего вращения для обоих изомеров (*транс* и *гош*) считались равными  $60^\circ$ , хотя для *гош*-формы это неточно. Для 1,2-дихлорэтана исследовано положение минимума потенциальной кривой, который лежит при  $64,3^\circ$ , но энергии конфигурации с углами  $64,3^\circ$  и  $60^\circ$  отличаются лишь на 0,07 ккал/моль. Получены следующие значения  $\Delta E = E_{\text{гош}} - E_{\text{транс}}$  (в ккал/моль, в скобках эксперим. значения):  $\text{CH}_2\text{F}-\text{CH}_2\text{F}$  2,23 (?),  $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$  0,99 (1,03—1,3),  $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}_2\text{Br}$  1,58 (1,4—2,0),  $\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{J}$  3,44 (велико),  $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Br}$  1,04 (1,43—1,85),  $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CF}_2\text{Br}$  -0,52 ( $\pm 0,71 \pm 0,05$ ),  $\text{CH}_2(\text{CH}_3)-\text{CH}_2(\text{CH}_3)$  2,56 ( $0,77 \pm 0,09$ ),  $\text{CH}_2(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{Cl}$  -0,11 ( $-0,05 \pm 0,15$ ),  $\text{CH}_2(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{Br}$  0,71 ( $-0,1 \pm 0,2$ ). Для Cl- и F-замещ.  $\Delta E$  определяется главным образом электростатич. силами, хотя на высоту барьеров сильно влияет ван-дер-ваальсово отталкивание. Для Br-замещ. оба взаимодействия вносят сравнимые вклады в  $\Delta E$ , а для J-замещ. и углеводородов главную роль играет ван-дер-ваальсово отталкивание. Для галогдо-замещенных этанов теория очень хорошо сходится с опытом; расхождения для  $\text{CH}_2(\text{CH}_3)-\text{CH}_2(\text{CH}_3)$  и  $\text{CH}_2(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{Br}$  авторы объясняют тем, что  $\text{CH}_3$ -группы нельзя считать сферически симметричными. По той же причине теория приводит к одинаковому  $\Delta E$  для *n*-бутана, 2-метилбутана и 2,3-диметилбутана, хотя на самом деле они различны. Уменьшение  $\Delta E$  в ряду  $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{CHCl}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{CHCl}_2-\text{CHCl}_2$  объясняется согласно теории уменьшения энергии электростатич. взаимодействия (+1,27; +0,97 и +0,75 ккал/моль) при постоянной энергии ван-дер-ваальсова взаимодействия (-0,28 ккал/моль). Малое значение  $\Delta E$  в *n*-пропил- и изобутилхлоридах объясняется без введения добавочного предположения о притяжении между  $\text{CH}_3$ -группами и атомом Cl (РЖХим, 1956, 57299). Для *транс*- и *цис*-форм замещ. этиленов получены следующие значения  $\Delta E$  (в ккал/моль, в скобках эксперим. значения):  $\text{CHCl} = \text{CHCl}$  0,374 ( $-0,445 \pm 0,020$ ),  $\text{CHBr} = \text{CHBr}$  0,996 ( $-0,13 \pm 0,30$ ),  $\text{CHJ} = \text{CHJ}$  4,98 ( $1,8 \pm 1,0$ ),  $(\text{CH}_3)\text{CH} = \text{CH}(\text{CH}_3)$  2,52 (1,0),  $(\text{CH}_3)\text{CH} = \text{CHBr}$  0,51 (0,0). Для  $(\text{CH}_3)\text{CH} = \text{CH}(\text{CH}_3)$  вычисления производились на основе сферич. симметричного потенциала  $\text{CH}_3-\text{CH}_3$  и на основе потенциала  $\text{H}-\text{H}$ ; результаты хорошо совпадают. Для замещ. этиленов теория плохо совпадает с опытом (*цис*-форма более стабильна, чем это

следует из теории). Авторы объясняют это притяжением атомов Cl в резонансных структурах с двойными связями между заместителями и атомами С. О. Птицын 38675. Структура молекулы метиламина. II. Теория внутренних движений и приложение ее к  $\text{CD}_3\text{ND}_2$ . Кайвелсон, Лайд (Structure of the methylamine molecule. II. Theory of internal motions and application to  $\text{CD}_3\text{ND}_2$ . Kivelson Daniel, Lide David R., Jr., J. Chem. Phys., 1957, 27, № 2, 353—360 (англ.))

Разработана общая теория низкочастотных внутренних движений в молекуле метиламина: внутреннего вращения или крутильных колебаний групп  $\text{CH}_3$  и  $\text{NH}_2$  и инверсии группы  $\text{NH}_2$ , связанных между собой и с вращением молекулы как целого. Вводится система координат с осью  $z$  по оси  $\text{CH}_3$ , началом в точке пересечения оси  $z$  с плоскостью  $\text{HNH}$ ; плоскость  $yz$  делит пополам  $\angle \text{HNH} = 2\alpha$ . Угол между плоскостями  $\text{HNH}$  и  $xz$  при инверсии группы  $\text{NH}_2$  изменяется  $\lambda_0 \rightarrow -\lambda_0$ , что сопровождается внутренним вращением на угол  $\pi/3$ . Часть гамильтониана, связанная с кинетич. энергией молекулы, может быть представлена как сумма членов, связанных с вращением молекулы как целого и внутренним вращением  $T_e$ , с инверсией  $T_\lambda$  и инверсионно-вращательным взаимодействием  $T_{R\lambda}$ . В потенциальной энергии  $U$  учтены лишь члены трехкратной симметрии  $V_1$ . Если  $\varphi_a$ ,  $\varphi_b$  и  $\varphi_c$  — углы вращения группы  $\text{CH}_3$  связей  $\text{NH}(a)$  и  $\text{NH}(b)$  около оси  $z$  соответственно  $\varphi_1 = 1/2(\varphi_a + \varphi_b)$ ,  $\beta = 1/2(\varphi_a - \varphi_b)$ ,  $\alpha = \varphi_2 - \varphi_1$ , то с учетом инверсии  $u = V_1(\lambda)(1 - \cos 3\beta \cos 3\alpha) + f(\lambda)$ ;  $V_1$  — четная функция  $\lambda$ . Чисто инверсионная часть гамильтониана  $H_\lambda = T_\lambda + f(\lambda)$  зависит лишь от  $\lambda$  и  $P_\lambda$  (оператор момента сопряжений с  $\omega_\lambda = \partial\lambda/\partial t$ ). Она дает ряд состояний с различными квантовыми числами  $v$ , расщепленных в дублет (+) и (-) с собственными функциями  $\psi_+(\lambda)$  и  $\psi_-(\lambda)$ . В случае метиламина можно полагать, что все молекулы находятся в инверсионном состоянии  $v=0$ . В части гамильтониана, связанной с внутренним вращением и вращением молекулы как целого  $T_R + V_1(\lambda)[1 - \cos 3\beta(\lambda) \cos 3\alpha]$ , выделяются члены  $T_s + V$ , составляющие гамильтонианы соответствующего симметричного волчка, моменты инерции которого зависят от  $\lambda$ . Матричные элементы полного гамильтониана строятся с помощью двух наборов функций, симметричных ( $s$ ) и антисимметричных ( $a$ ) относительно инверсии и являющихся линейной комбинацией  $\psi_\pm \Phi_r^{(e)}$  и  $\psi_\pm \Phi_r^{(o)}$ , где  $\Phi_r^{(e)}$  и  $\Phi_r^{(o)}$  — собственные функции симметричного волчка с потенциальным барьером  $\langle + | 2V_1 \cos 3\beta | - \rangle$  и кинетич. энергией, усредненной по двум инверсионным состояниям. Матрица энергии распадается на 2 подматрицы  $s$  и  $a$ . Эффект инверсии дает дополнительный член в диагональных элементах, в элементах  $K, K \pm 2$ , член  $T_{R\lambda}$  в элементах  $K, K \pm 1$ . Кроме того, все вращательные постоянные усреднены по двум инверсионным состояниям. Дальнейшее упрощение матрицы энергии основано на том факте, что молекула метиламина близка к симметричному волчку. Учтено, что различие между вращательными постоянными в состояниях (+) и (-) мало, при этом можно пренебречь связанными с инверсией членами в недиагональных элементах. Авторы пренебрегают также взаимодействием основного состояния с возбужденными состояниями инверсии и крутильных колебаний. Тогда матрица энергии становится подобной матрице, полученной на основании грубой модели в сообщении I (РЖХим, 1958, 23884), и можно выяснить смысл введенных там эмпирич. инверсионных параметров  $F_{K\tau}$ . Настоящий анализ подтверждает предположение, что  $F_{K\tau}$



не зависят от  $J$ . Высота барьера  $H$  в сообщении I соответствует величине  $\langle + | 2V_1 \cos 3\beta | - \rangle$ . Проведенное теоретич. рассмотрение согласуется также с полуэмпирич. анализом, использованным при интерпретации спектра  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  (РЖХим, 1955, 28296, 54436; 1956, 35029; 1957, 3517). Полученные в сообщении I значения  $F_{kt}$  зависят лишь от одной постоянной инверсионного расщепления  $\Delta + \delta V_0 = 2246,0 \pm 5 \text{ Мгц}$ , где  $\Delta$  — разность энергий состояний  $(-)$  и  $(+)$ , а  $\delta V_0$  — разность  $V_1$  в этих состояниях.

Т. Бирштейн

**38676. Ультразвуковая релаксация в изучении поворотных изомеров.** Грот, Лам (Ultrasonic relaxation in the study of rotational isomers. Groot M. S. de, Lam b J.), Proc. Roy. Soc., 1957, A242, № 1228, 36—56 (англ.)

С целью исследования поворотной изомерии изучалось поглощение ультразвука в интервале частот 5—200 Мгц при различных  $T$ -рах в следующих жидкостях: акролеин (I), кротоновый альдегид (II), коричный альдегид (III), метакролеин (IV), 2-этил-3-пропилакролеин, гексил-коричный альдегид, метилвинилкетон, метилизопропенилкетон, тиофенальдегид-2, 5-метил-2-ацетилфуран,  $o$ -хлорбензальдегид, фур-акролеин (V), фурфуралацетон, пропионовый I альдегид,  $n$ -бутиральдегид, метилвинилэфир, этилвинилэфир, 2-хлорэтилвинилэфир, бутадиев, изопрен, ацетальдегид, ацетон, метилэтилкетон, бензилметилкетон, дигидрокориный альдегид, бензилацетон, диэтилкетон, ди- $n$ -пропилкетон. Во многих случаях наблюдался частотный максимум поглощения, который приписывался  $r$ -ции поворотной изомеризации. По зависимости величины поглощения на длину волны в максимуме  $\mu_m$  и соответствующей максимуму частоты  $f_c$  от  $T$ -ры (в интервале  $\sim 50^\circ$ ) для 5 ненасыщ. альдегидов определены разности энергий  $\Delta H^0$  между  $\text{цис-}$  и  $\text{транс-}$ изомерами ( $\text{цис-}$  и  $\text{транс-}$ расположение двойных связей) и активационные барьеры для перехода из  $\text{цис-}$  в  $\text{транс-}$ изомер  $\Delta H_2^{2+}$ . Получены следующие значения (первая цифра  $\Delta H^0$ , вторая —  $\Delta H_2^{2+}$ ; обе в ккал/моль): I 2,06; 4,96; II 1,93; 5,51; III 1,5; 5,62; IV 3,07; 5,31; V 1,2; 5,10. Во всех случаях результаты могут быть описаны с помощью одного времени релаксации. Детально обсуждена зависимость  $f_c$  от природы и размеров заместителей в ненасыщ. альдегидах и кетонах. В насыщ. альдегидах время релаксации меньше, чем в ненасыщенных, так как в последних сопряжение приводит к добавочному торможению вращения вокруг связи C—C. Исследовалось также поглощение  $r$ -ров II в  $n$ -гексане и ацетоне при различных конц-ях,  $f_c$  практически не зависит от конц-ии, а  $\mu_m$  линейно растет с ростом мол. конц-ии. Это подтверждает внутримолекулярный характер  $r$ -ции, т. е. активационный барьер определяется главным образом внутримолекулярными силами.

О. Птицын

**38677. Внутримолекулярная водородная связь и спектры поглощения в ультрафиолетовой области.** V. Влияние кислот на электронные спектры аминокетофенонов и их некоторых производных. Луцкий А. Е., Дорофеев В. В., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 5, 1303—1311

УФ-спектры  $o$ -,  $m$ -,  $p$ -аминоацетофенонов (I),  $o$ -,  $m$ -,  $p$ -N-ацетиламиноацетофенонов (II) и  $o$ -,  $m$ -,  $p$ -N,N-диметиламиноацетофенонов (III) были изучены в водн.  $r$ -рах HCl (IV) и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (V) в конц. V. При конц-ии IV 13,6—38% у всех изомеров I в  $r$ -рах появляется полоса незащ. ацетофенона в воде 3325 Å. Кривые поглощения изомеров II не становятся подобными кривой ацетофенона. Отмечено наличие внутримолекулярной водородной связи у  $o$ -II. При солеобразовании (по амино- или иминогруппе) в конц. V внутри-

молекулярная водородная связь у  $o$ -I и  $o$ -II не разрушается полностью, чем авторы объясняют пониженную способность карбонильной группы участвовать в образовании оксониевых соединений. Часть IV см. РЖХим, 1958, 27663.

**38678. Определение водородной связи групп SH при помощи ИК-спектроскопии.** II. Моногалогенфенолы. Жозьен, Кастинель, Сомань (Détermination par spectroscopie infrarouge de liaisons hydrogène intéressant le vibreur SH. II: Les monohalogénobenzénethiols. Josien Marie-Louise, Castinelle Colette, Saumagne Pierre), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 5, 648—650 (франц.)

Исследованы ИК-полосы поглощения, соответствующие вал. кол. группы SH у ряда монозамещенных галогенфенолов в жидком состоянии и в  $r$ -рах  $\text{CCl}_4$  при различных конц-ях. В  $n$ -йод-,  $n$ -бром-,  $n$ -хлор-,  $m$ -бром- и  $m$ -хлортифеноле при увеличении конц-ии интенсивность полосы поглощения в области 2571—2576  $\text{см}^{-1}$  увеличивается, а интенсивность полосы 2587—2591  $\text{см}^{-1}$  уменьшается вплоть до полного исчезновения полосы в спектрах жидких  $m$ -замещенных. Аналогичная картина наблюдалась в спектрах  $o$ -бром- и  $o$ -хлортифенола для полос поглощения 2545—2554  $\text{см}^{-1}$  и 2567—2589  $\text{см}^{-1}$ . Эти изменения объяснены возникновением межмолекулярной водородной связи SH...X при образовании димеров. Часть см. РЖХим, 1957, 50493.

Е. Покровский

**38679 К. Спектроскопия пламен.** Гейдон (The spectroscopy of flames. Gaydon Alfred Gordon Chapman and Hall, 1957, ix, 279 pp., ill., 50 sh.) (англ.)

**38680 Д. К расчету диамагнитной восприимчивости  $\pi$ -электронных оболочек ароматических молекул с помощью модели свободных электронов.** Ребане Т. К. Автореф. дисс. канд. физ.-матем. н., ЛГУ, Л., 1958

См. также: Структура молекул: неорганич. 39152; по рентген. данным 38682, 38714, 38719; 14772Бх. Теория твердого состояния 38751. Спектры 38765, 39173, 39176, 39201, 39202, 39489, 39497; 14759Бх. Дипольные моменты и диэлектрич. св-ва 38782. Магнитные св-ва 38699, 38703, 38723, 38766, 38788—38791, 39162, 39175. Реакцион. способность 38968, 39510, 39511, 39514, 39515. Межмол. взаимодействие и водородная связь 38716, 38718, 38820. Приборы для исслед. строения молекул. 39444. Квантовая химия 38706

## КРИСТАЛЛЫ

Редакторы Э. А. Гилинская, А. Б. Нейдин, А. Б. Шехтер

**38681. Международный союз кристаллографов.** 4е Общее собрание и Международный конгресс. Картах (International Union of Crystallography: Fourth General Assembly and International Congress. Katha Gopinath), Current Sci., 1957, 26, № 11, 348—349 (англ.)

Сообщение о конгрессе, проходившем в Монреале 10—19 июля 1958 г.

**38682. Рентгеноструктурные исследования элементоорганических соединений.** Стереохимия ферроцена и его производных. Стручков Ю. Т., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 8, 2039—2049

Рассмотрены стерич. препятствия, возникающие в кристаллах ферроцена (I) и его производных. Показана затрудненность взаимного вращения (ВВ) пятичленных ядер (ПЯ) в молекуле I. По мнению автора, введение в молекулу I одного или двух (в различные



ядра) заместителей (фенил, карбоксильная и сложноэфирная группы, а также кетогруппа) не мешает ВВ ПЯ; однако фенил, замещенный в орто-положении, должен быть наклонен на  $\sim 60^\circ$  к плоскости ПЯ, что должно приостановить ВВ. В последнем случае возможно наличие изомеров положения. Проанализированы также возможности оптич. изомерии производных I. Автор считает общепринятый вывод об отсутствии ориентационного влияния заместителя в одном ПЯ на замещение в другом ПЯ I необоснованным. ВВ должно отсутствовать в производных I, где ПЯ связаны мостиками (напр. полиметиленовой цепочкой  $(CH_2)_n, n \geq 4$ ). Показана невозможность внутримолекулярной ангидридации ферроцендикарбоновой к-ты. Автор считает, что мостиковая ф-ла, приписанная кетону, который получен циклизацией ферроцендиципропионовой к-ты (РЖХим, 1955, 18109), неверна. Предложены две возможные модели молекул бис-ферроцениленметана и бис-ферроцениленфенилметана (РЖХим, 2956, 49816).

П. Зоркий  
38683. Использование аномального рассеяния без изменения фазы в структурном анализе кристаллов. Рамасешан, Венкатесан (The use of anomalous scattering without phase change in crystal structure analysis. Ramaseshan S., Venkatesan K.), Current Sci., 1957, 26, № 11, 352—353 (англ.). Отмечается, что метод, аналогичный разработанному авторами ранее для центросимметричных кристаллов (РЖХим, 1958, 27692), может быть применен для изучения нецентросимметричных структур. Можно получить результаты, сходные с теми, что дает метод двойного замещения Харкера (РЖХим, 1957, 50503), используя 3 излучения, из которых 2 вызывают аномальное рассеяние (без изменения фазы) двумя сортами атомов, занимающих различные места в структуре. Если же частоты двух исходных излучений лежат по обе стороны от края поглощения какого-либо сорта атомов и вызывают аномальное рассеяние без изменения фазы и с изменением фазы соответственно, описанный ранее метод, по мнению авторов, может быть применен для прямого определения фаз структурных амплитуд нецентросимметричных кристаллов.

П. Зоркий  
38684. Влияние величины зерен на измерение рентгенограмм, снятых по методу обратной съемки. Гюнтер (Zum Einfluß der Korngröße auf die Vermeßbarkeit von Röntgen-Rückstrahlaufnahmen. Günther Fritz. Freiburger Forschungsh., 1957, B, № 20, 110 S., ill.) (нем.).

38685. К определению ориентировки монокристаллов. Корец (Megjegyzések egykristályok orientációjának meghatározásához. Korecz László), Magyar fiz. folyóirat, 1957, 5, № 5, 413—422 (венг.).

Проведено рентгенографич. определение ориентировки этилендиамин-*d*-тарtrate. Дан анализ методов, применяемых для данной цели. Наиболее подходящим признан модифицированный метод Шмидта (Schmidt B. Z. Phys., 1929, 58, 577). Метод пригоден для идентификации кристаллов, что показано в применении к турмалину, бариту и амфиболу.

И. Крипьякевич  
38686. Изучение профиля линий рентгенограмм пленок электроосажденного никеля с помощью анализа Фурье. Ватти, Оё буцури, J. Appl. Phys., Japan, 1957, 26, № 8, 377—381 (японск.; рез. англ.).

Изучался «истинный профиль линий»  $f(x)$  порошковых (AlCu-Ku) пленок электроосажденного Ni. Интенсивность линий измерялась с помощью Г.—М.-счетчика. Значения  $f(x)$  находились с использованием анализа Фурье по ранее описанному методу (Stokes, Proc. Phys. Soc., 1948, 61, 382); определялись размеры кристаллич. зерен (Warren, Averbach, J. Appl. Phys., 1950, 21, 595). Обнаружена асимметрия линий. Средний размер зерен найден равным: в направлении [111] 407 Å

для неблестящих пленок и 310 — для блестящих; в направлении [200] 177 Å для блестящих пленок.

П. Зоркий  
38687. Об определении периодов решетки альфа-модификации титана высокой чистоты. Санто (On the determination of high-purity alpha-titanium lattice parameters. Szántó I.), Acta techn. Acad. sci., hung., 1955, 13, № 3-4, 363—372 (англ.; рез. русск., нем., франц.).

См. РЖМет, 1956, 10884.

38688. Структура волокнистой серы. Принс, Схенк, Вахтерс (The structure of fibrous sulfur. Prins J. A., Schenk J., Wachters L. H. J.), Physica, 1957, 23, № 8, 746—752 (англ.).

Исследование структуры пластич. S производилось по рентгенограммам вращения. Показано, что пластич. S состоит из смеси двух ( $\gamma$  и  $\psi$ ) компонент.  $\gamma$ -компонент состоит, по-видимому, из колец  $S_8$ , образующих пластинчатую структуру с параметрами монокл. решетки:  $a$  6,98,  $b$  13,05,  $c$  9,26 Å,  $\beta$   $92^\circ 11'$ ,  $Z = 4S_8$ ,  $\rho$  2,0.  $\psi$ -Компонент имеет ясно выраженную волокнистую структуру со спиралевидной формой волокна. Три витка этой спирали, содержащие 10 атомов, образуют период (13,7 Å) структуры. Радиус цилиндрич. спирали 0,92 Å, а расстояние между проекциями атомных центров на ось спирали 1,37 Å. Расстояние S—S 2,04 Å, валентный угол  $107^\circ$ . Обнаружено, что  $\gamma$ -S рекристаллизуется в  $\alpha$ -форму с кристаллами особого габитуса: игольчатые кристаллы с удлинением вдоль [101].

А. Лашко  
38689. Кристаллическая структура соединений  $MoBe_{12}$ ,  $WBe_{12}$  и  $TaBe_{12}$ . Гладышевский Е. И., Крипьякевич П. И., Кристаллография, 1957, 2, № 6, 742—745

Рентгенографически исследованы сплавы с высоким содержанием Be в системах Mo—Be, W—Be и Ta—Be. Установлено, что богатые бериллием соединения T (Misch L., Metallwirtsch., 1936, 15, 163) имеют состав  $RBe_{12}$ , где R—Mo, W, Ta, и структуру типа  $ThMn_{12}$  (тетрагон, сингония, ф. гр.  $I 4 mmm$ ; положения атомов: R в 2 (a); Be в 8 (f); Be в 8 (i),  $x_1$  0,361; Be в 8 (f),  $x_2$  0,277). Параметры решетки (в кX):  $MoBe_{12}$   $a$  7,237,  $c$  4,223;  $WBe_{12}$   $a$  7,220,  $c$  4,224;  $TaBe_{12}$   $a$  7,322,  $c$  4,247. Приведены межатомные расстояния в структурах.

П. Крипьякевич  
38690. Рентгенографическое исследование упорядоченности в сплаве  $CuAu_3$ . Баттерман (X-ray study of order in the alloy  $CuAu_3$ . Batterman B. W.), J. Appl. Phys., 1957, 28, № 5, 556—561 (англ.).

На рентгенограммах сплавов Cu—Au в области состава  $CuAu_3$ , выдержанных при  $\sim 200^\circ$ , обнаружены сверхструктурные линии. Установлено, что для сплава  $CuAu_3$  т-ра перехода от неупорядоченного состояния к упорядоченному ( $T_c$ )  $199 \pm 3^\circ$ . Для сплавов с 72, 70 и 68 ат. % Au  $T_c$  равно 209, 221 и  $231 \pm 3^\circ$  соответственно. Сплавы с содержанием Au более высоким, чем 75 ат. %, в упорядоченном состоянии не получены. Измерение интенсивностей сверхструктурных линий 100 и 110 показывает, что для  $CuAu_3$  параметр дальнего порядка  $S$   $0,87 \pm 0,04$ . Упорядоченная форма  $CuAu_3$  содержит антифазные домены размера 50 Å. Ближний порядок у  $CuAu_3$  выше  $T_c$  качественно подобен порядку у  $Cu_3Au$ .

П. Крипьякевич  
38691. Новая металлическая слоистая структура. Вет (A new metallic layer structure. Wet J. F. de), Nature, 1957, 180, № 4599, 1412—1413 (англ.).

Рентгенографически исследована кристаллич. структура  $Mn_2Hg_5$ , параметры решетки которого определены ранее (РЖФиз, 1956, 3973). Найдено, что структура принадлежит к ф. гр.  $P4/mbm$ . Атомы находятся в следующих положениях (найлены из геометрии со-

обращений):  $8\text{Hg}$  в  $\pm(\bar{u}v0; vu0; u + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - v, 0; v + \frac{1}{2}, u + \frac{1}{2}, 0)$ ,  $u$  0,075,  $v$  0,206;  $2\text{Hg}$  в  $\frac{1}{2} 00, 0 \frac{1}{2} 0$ ;  $4\text{Mn}$  в  $\pm(u, u + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \bar{u} + \frac{1}{2}, \bar{u}, \frac{1}{2})$ ,  $u$  0,178.

П. Крипякевич  
38692. Термокristаллография высших гидридов титана и циркония. Йейкел (Thermocrystallography of higher hydrides of titanium and zirconium. Yakei H. L., Jr., Acta crystallogr., 1958, 11, № 1, 46—51 (англ.))

Проведено рентгенографич. исследование дигидрида и дигидрида титана ( $\text{TiH}_{1,99}$  и  $\text{TiD}_{1,98}$ ) в интервале  $t$ -р 60—450° К. Показано, что при 310° К высокотемпературная куб. форма с решеткой флюорита переходит в низкотемпературную тетрагон. Эта вторая модификация изоморфна тетрагон. форме  $\text{ZrH}_2$ . Куб. форма  $\text{ZrH}_2$  не обнаружена вследствие диссоциации гидрида, но из кривых зависимости периодов решетки и отношения  $c:a$  от  $t$ -ры найдено, что и для  $\text{ZrH}_{1,92}$   $c:a$  с ростом  $t$ -ры стремится к единице. Расчет межатомных расстояний  $\text{TiD}_{1,98}$  на основе флюоритовой структуры показывает, что они мало меняются с  $t$ -рой:  $T = 79^\circ \text{K}$   $8\text{Ti} - \text{D}$  920,  $4\text{Ti} - \text{Ti}$  3,193,  $8\text{Ti} - \text{Ti}$  3,107,  $2\text{D} - \text{D}$  2,134,  $4\text{D} - \text{D}$  2,258 Å;  $T = 135^\circ \text{K}$   $8\text{Ti} - \text{D}$  1,923,  $12\text{Ti} - \text{Ti}$  3,140,  $6\text{D} - \text{D}$  2,220 Å.

Е. Шугам  
38693. Кристаллическая структура некоторых соединений и фаз системы циркон — сера. Хан, Хардер, Мучке, Несс (Zur Kristallstruktur einiger Verbindungen und Phasen des Systems Zirkon/Schwefel. Hehn Harry, Harder Bernhard, Mutschke Ursula, Ness Peter), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1957, 292, № 1—3, 82—96 (англ.))

Система  $\text{Zr} - \text{S}$  исследована в пределах составов  $\text{S} - \text{ZrS}_{0,5}$ . Авторы полагают, что при меньшем содержании S образуется твердый р-р S в Zr, и считают существование фазы  $\text{ZrS}_{0,33}$  (РЖХим, 1955, 31084) сомнительным. Помимо ранее известных соединений  $\text{ZrS}_3$  (I) и  $\text{ZrS}_2$  (II) найдены соединения  $\text{ZrS}$  (III),  $\text{ZrS}_{0,9-1,5}$  (IV),  $\text{Zr}_4\text{S}_3$  (V),  $\text{ZrS}_{0,8-0,5}$  (VI). I, IV, VI получены спеканием Zr и S в вакуированных сосудах, III и V — сублимацией IV и VI соответственно. Все соединения исследованы рентгенографически в виде порошка, а I, III, V — также в виде монокристаллов ( $\lambda \text{Cu-K}\alpha$ ). Кристаллы I — оранжево-красные, удлиненные, монокл. сингонии;  $a$  5,16,  $b$  3,65,  $c$  18,3 кХ,  $\beta$  98,1°,  $\rho$  (пикн.) 3,66; I изоструктурен  $\text{TiS}_3$ . III — куб. кристаллы, тип структуры  $\text{NaCl}$ ,  $a$  5,24, кХ. Авторы предполагают наличие дефектов в структуре. Кристаллы IV — черные с металлич. блеском, ф. гр.  $O^7$ ;  $O^4$ ;  $T^4$ ;  $\text{Zr}_{(1)}$  в 16 (с);  $\text{Zr}_{(2)}$  в 16 (d);  $\text{Sb}$  в 32 (e);  $x = \frac{3}{8}$ . Параметры решетки фаз IV (в кХ):  $\text{ZrS}_{1,5}$   $a$  10,24,  $\rho$  (пикн.) 4,24,  $Z$  (выч.) 21,33,  $Z$  (изм.) 20;  $\text{ZrS}_{1,33}$  10,23, 4,34; 24; 21;  $\text{ZrS}_{1,0}$  10,2; 4,57; 32; 24. При более высоком содержании S, чем в  $\text{ZrS}$ , дырки размещаются статистически в положении 16 (d). Структура представляет собой сверхструктуру к типу  $\text{NaCl}$ . V — серебристо-серые с металлич. блеском квадратные листочки:  $\rho$  (пикн.) 5,5—5,8,  $a$  3,54,  $c$  8,05 кХ, класс Лауэ  $D_{4h}^3$ . Найденная плотность противоречит составу фазы. VI — серый с кристаллич. блеском порошок. При составе  $\text{ZrS}_{0,66}$   $a$  3,24,  $c$  3,42 кХ, тип структуры  $\text{WC}$ , атомы S размещены в положении (d) статистически. Тетрагон. фаза с ф. гр.  $D_{4h}^7$ , найденная ранее (см. ссылку выше) не обнаружена. Исследованные фазы сопоставляются с фазами в некоторых других системах.

Н. Смирнова  
38694. Зависимость между химическим составом, кристаллической структурой и магнетизмом пирротина. Изучение свойств пирротина. 5. Хаяса, Харада (Hayase Kiteo, Harada Taneomi), Нихон

когё кайси, J. Mining and Metallurg. Inst. Japan, 1957, 73, № 830, 486—492 (японск.; рез. англ.)

Проведено рентгенографич. исследование пирротина (I) с помощью дифрактометра типа Норелко. Дифракционный пик 102 разбивается на 2 [(102) $_a$  и (102) $_b$ ] при переходе из парамагнитного состояния в ферромагнитное. Дефицит атомов Fe понижает симметрию I; одновременно появляется ферромагнетизм. В точке, где пики (102) $_a$  и (102) $_b$  имеют одинаковую интенсивность, I гомогенен и обладает наибольшим магнетизмом. По мере уменьшения содержания Fe появляется 2-я фаза — пирит. Сняты кривые температурной зависимости восприимчивости.

Из резюме авторов  
38695. Эталонные рентгенограммы некоторых соединений, теллуридов, арсенидов и сульфидов Cu, Ag, Zn, Cd, Ga, In. Котович В. А., Франк-Каме-нецкий В. А., Уч. зап. ЛГУ, 1957, № 215, 136—156. Приведены данные порошковых соединений, полученных из х. ч. элементов:  $\text{AgCuSe}$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{Ag}_2(\text{S}_{0,5}\text{Se}_{0,5})$ ,  $\text{Ag}_2\text{Se}$ ,  $\text{Ag}_2\text{Te}$ ,  $\text{Cd}_3\text{As}_2$ ,  $\text{CdSe}$ ,  $\text{CdTe}$ ,  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ,  $\text{Cu}_2(\text{S}_{0,5}\text{Se}_{0,5})$ ,  $\text{Cu}_2\text{Te}$ ,  $\text{Ga}_3\text{Se}_3$ ,  $(\text{Ga}_{1/3}\text{Zn}_{2/3})\text{Te}$ ,  $(\text{Ga}_{1/3}\text{Zn}_{2/3})\text{Se}$ ,  $(\text{Ga}_{1/3}\text{Zn}_{2/3})\text{S}$ ,  $\text{Ga}_2\text{TeS}$ ,  $(\text{Ga}_{1/3}\text{Zn}_{2/3})\text{Te}$ ,  $\text{InAs}$ ,  $(\text{In}_{1/3}\text{Cd}_{2/3})\text{Se}$ ,  $(\text{In}_{1/3}\text{Cd}_{2/3})\text{Te}$ ,  $\text{In}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{In}_2\text{TeS}$ ,  $\text{Zn}_3\text{As}_2$ ,  $(\text{Zn}_{1/3}\text{Cd}_{2/3})\text{Se}$ ,  $(\text{Zn}_{1/3}\text{Cd}_{2/3})\text{Te}$ ,  $(\text{Zn}_{1/3}\text{Cd}_{2/3})\text{S}$ ,  $\text{ZnSe}$ ,  $\text{ZnTe}$ .

38696. Характеристика  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  и изоморфной окиси алюминия  $\Theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Кон, Кац, Бродер (Characterization of  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  and its alumina isomorph.  $\Theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Kohn J. A., Katz Gerald, Broder J. D.), Amer. Mineralogist, 1957, 42, № 5—6, 398—407 (англ.)

Проведено рентгенографич. (метод рентгенонометра) исследование  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  и  $\Theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Кристаллы  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  относятся к монокл. сингонии с параметрами решетки:  $a$  5,80,  $b$  3,04,  $c$  12,23 Å,  $\beta$  103°42',  $Z = 4$ , ф. гр.  $A2/m$ . Кристаллы обычно двойникованы по (001), что придает дифракционной картине ромбич. симметрию. Параметры решетки изоморфного  $\Theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  сокращены на ~3% по сравнению с  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ . Приведены значения  $d$  и  $I$  линий порошковых (λ Cu). Показано, что  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  и  $\Theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  являются дискретными кристаллич. фазами.

Л. Школьников  
38697. Статистическое распределение катионов в шпинели  $\text{MgGa}_2\text{O}_4$ . Ибер (Répartition statistique des cations dans le spinelle  $\text{Mg}_2\text{Ga}_2\text{O}_4$ . Huber Michel), C. r. Acad. sci., 1957, 244, № 20, 2524—2526 (франц.)

Соединение  $\text{MgGa}_2\text{O}_4$  ( $a$  8,280 ± 0,005 Å) — представитель класса «промежуточных» шпинелей. Образцы  $\text{MgGa}_2\text{O}_4$  получены путем прокаливания в течение 12 ч. смеси нитратов Ga и Mg. Сравнение эксперим. интенсивностей рентгенограмм порошка с теоретич. интенсивностями, рассчитанными в разных предположениях, дает наилучшее совпадение для случая статистич. структуры:  $16d$  (октаэдрич. пустоты):  $\frac{2}{3}\text{Ga} + \frac{1}{3}\text{Mg}$  и  $8a$  (тетраэдрич. пустоты):  $\frac{2}{3}\text{Ga} + \frac{1}{3}\text{Mg}$ . Статистич. распределение катионов в этой шпинели обуславливается близостью их ионных радиусов.

Т. Хопкина  
38698. Симметрия низкотемпературной фазы  $\text{BaTiO}_3$ . Йона, Пепинский (Symmetry of the low-temperature phase of  $\text{BaTiO}_3$ . Jona Franco, Pepinsky Ray), Phys. Rev., 1957, 105, № 3, 861—864 (англ.)

Рентгенографическое исследование (метод Вейсберга,  $t$ -ра — 168°, λ Mo-Kα)  $\text{BaTiO}_3$  указывает на ромбоэдрич. характер элементарной ячейки,  $a = b = c = 4,001$  Å,  $\alpha = 89^\circ 51'$ . Однако оптич. исследование и исследование диэлектрич. постоянной приводит к выводу, что ячейка менее симметричная, возможно монокл. (симметрия 2 или  $m$ ) с  $a$  5,666  $b$  5,651,  $c$  4,001 Å,  $\beta$  90°13'.

Н. Смирнова  
38699. Кристаллическая структура и ферромагнетизм Y — Fe-граната  $\text{Y}_3\text{Fe}_2(\text{FeO}_4)$ . Геллер, Джиллео



(The crystal structure and ferrimagnetism of yttrium-iron garnet,  $Y_3Fe_2(FeO_4)_3$ . Gellers S., Gilleo M. A.), Phys. and Chem. Solids, 1957, 3, № 1-2, 30—36 (англ.)

Исследование проведено для уточнения параметра атома О в структуре. Монокристаллы в виде шариков исследованы на излучении  $Co-K_\alpha$  при разных т-рах.

Для уточнения параметра использовались отражения, в которых не принимали участие ионы  $Fe^{3+}$ , а также отражения только от кислородных ионов. Наиболее вероятная ф. гр.  $Ia3d$ ;  $a$   $12,376 \pm 0,004$  А,  $\rho$  (выч.) 5,17. Координаты атома О определены методом наименьших квадратов:  $x$  0,0274,  $y$  0,0572,  $z$  0,1492;  $R$  8,5—9,2. Многогранники, образованные атомами О: неправильный тетраэдр ( $Fe^{3+}$  — 4О 1,88), октаэдр ( $Fe^{3+}$  — 6О 2,00) и томосовский куб ( $Y$  — 8О 2,37 [4] и 2,43 [4]). Из расчета межзонных углов и расстояний делается вывод, что, по-видимому, наиболее сильное магнитное взаимодействие имеет место между  $Fe^{3+}$  в 16 (а) и 24 (d), а также между  $Fe^{3+}$  в 24 (d), и  $M^{3+}$  в 24 (c), где  $M^{3+}$  — ион редкоземельного металла. Т-ра Кюри 545° К. Симметрия не меняется до 900°. Определена зависимость  $\alpha$  от Т.

Н. Смирнова  
38700. Определение структуры  $Ti_2CaO_4$  методом прямого самосогласованного приближения. Берто, Блюм (Determination de la structure de  $Ti_2CaO_4$  par la méthode self-consistante d'approche directe. Bertaut E. F., Blum P.), Acta crystallogr., 1956, 9, № 2, 121—126 (франц.)

Проведено полное определение структуры  $Ti_2CaO_4$ . Параметры решетки:  $a$  9,727;  $b$  9,786;  $c$  3,136 А,  $Z = 4$ , ф. гр.  $Bbmm$ . Координаты атомов определены ранее описанным статистич. методом (РЖХим, 1957, 65540) и уточнены введением специфич. для каждого сорта атомов температурного фактора (при этом  $R$  понижалась от 0,20 до 0,16):  $Ti^{3+}$  в 8 (f),  $x$ ,  $y$ ,  $0$  с  $x = 0,126$ ,  $y$  0,065;  $Ca^{2+}$  в 4(c),  $x$ , 0,25,  $0$  с  $x$  0,384;  $O_{(1)}$  4(b) 0,5,  $O_{(2)}$  в 4(c) с  $x$  0,060;  $O_{(3)}$  в 8 (f) с  $x$  0,236,  $y$  (—0,100). Атом Са окружен 6 атомами О на расстояниях 2,32—2,46 А, несколько дальше находятся еще 2 атома О. Показано, что данный метод может быть применен даже при неизвестной точной хим. ф-ле.

А. К.  
38701. О моногидрате тиосульфата стронция. Кавалька, Нарделли, Брайбанти (Sur tiolsulfato di stronzio monoidrato. Cavalca Luigi, Nardelli Mario, Braibanti Antonio), Ricerca scient., 1957, 27, № 6, 1918—1919 (итал.)

Отмечается, что кристаллы  $SrS_2O_3 \cdot H_2O$  были ошибочно отнесены ранее (Fock A., Klüss K., Ber., 1889, 22, 3310) к монокл. сингонии. Показано, что кристаллы триклинные. Гониометрич. данные:  $a:b:c = 0,786:1:1,517$ ,  $\alpha$  84° 40',  $\beta$  86° 40',  $\gamma$  80° 34'. Рентгенографич. данные (выбор ячейки по Бюргеру (Buerger M. J., Elementary crystallography. New York, J. Wiley, 1956, p 107):  $c$  4,66,  $b$  5,88,  $c$  9,07 А,  $\alpha$  83,2°,  $\beta$  86,5°,  $\gamma$  81,3°;  $a:b:c = 0,792:1:1,532$ ,  $\rho$  (изм.) 2,914,  $Z = 2$ . Ячейка в установке Делоне:  $a$  4,66,  $b$  6,93,  $c$  10,18 А,  $\alpha$  112,5°,  $\beta$  82,0°,  $\gamma$  123,0°. Матрица преобразования от установки по Бюргеру к установке по Делоне имеет следующий вид

$$\begin{vmatrix} 100 & & \\ & 110 & \\ & & 011 \end{vmatrix}$$

Т. Хозянова  
38702. Исследование двойных окислов редкоземельных элементов с окисями алюминия и галлия. Берто, Форра (Etude des combinaisons des oxydes des terres rares avec l'alumine et la galline. Bertaut Félix, Forrat Francis), C. r. Acad., sci., 1956, 243, № 17, 1219—1222 (франц.)

Окислы редкоземельных элементов и Y с  $Al_2O_3$  и

$Ga_2O_3$  образуют (также, как и окислы переходных элементов типа  $M_2O_3$ ) соединения двух типов: типа шпинели (А) и типа граната (В). Установлено, что для соединений типа А деформация решеток перовскита оказывается наиболее слабой для  $M = Al$ , наиболее сильной для Fe и промежуточной для Ga. В алюминатах типа А с уменьшением радиуса редкоземельного иона наблюдается следующая последовательность деформации: тетрагон. ( $LaAlO_3$ ,  $CeAlO_3$ ) ромбоэдрич. ( $NdAlO_3$ ,  $PrAlO_3$ ) и ромбич. ( $SmAlO_3$ ,  $GdAlO_3$ ,  $DyAlO_3$ ,  $YAlO_3$ ). В галлатах появляется только ромбич. фаза. Приведены параметры решетки, мол. объемы и плотности для соединений  $A_3B_5O_{12}$  ( $B = Al, Ga$ ), со структурой типа В, принадлежащие к ф. гр.  $O_h^{10}$  с положениями атомов:

А в 24 (с), В в 16 (а) и 24 (d), О в 96 (h). Г. Гольдер  
38703. Кристаллографическое и магнетохимическое исследование окислов лантанидов и марганца типа  $ABO_3$ . Виккери, Кланн (Crystallographic and magnetochemical studies on  $ABO_3$  group compounds of lanthanon and manganese oxides. Vickery R. C., Klann Ardy, J. Chem. Phys., 1957, 27, № 5, 1161—1163 (англ.)

Спеканием  $Pr_6O_{11}$ ,  $Nd_2O_3$  и  $Dy_2O_3$  с  $MnCO_3$  получены  $PrMnO_3$  (I),  $NdMnO_3$  (II) и  $DyMnO_3$  (III) соответственно. В результате рентгенографич. исследования порошков выяснено, что они относятся к структурному типу перовскита:  $a$  3,82, 3,80 и 3,70 А соответственно. Магнитная восприимчивость, измеренная до т-ры жидкого воздуха, подчиняется закону Кюри — Вейсса. Постоянные Вейсса равны 115, 112 и 62 для I, II и III соответственно. Уд. восприимчивость I, II и III на 40—158% выше суммарных значений, полученных для исходных окислов.

Н. Смирнова  
38704. Структура нитрита цезия. Феррари, Кавалька, Тани (La struttura del nitrito di cesio. Ferrari Adolfo, Cavalca Luigi, Tani Maria Eleonora), Gazz. chim. ital., 1957, 87, № 3, 310—312 (итал.)

Две полиморфные модификации  $CsNO_2$  получены путем медленного испарения при комнатной т-ре смеси р-ров  $Cs_2CO_3$  и  $Ba(NO_3)_2$ . Куб модификации  $CsNO_2$  кристаллизуется в форме октаэдров и представляет собой структуру типа  $CsCl$  с  $a$  4,34 А и  $Z = 1$ . Такая высокая симметрия кристалла может осуществляться только в случае вращения аниона  $NO_2^-$ . Вторая модификация — игольчатые, двупреломляющие кристаллы с погасанием || оси иглы. Рентгенограмма порошка этой модификации сходна с порошкограммой куб. кристаллов, но содержит большое число дополнительных слабых линий.

Т. Хозянова  
38705. Новые данные о полиморфизме карбоната натрия. Хлапова А. Н., Докл. АН СССР, 1957, 116, № 6, 979—982

Рентгенографическим (метод вращения,  $\lambda$  Fe) и термографич. (пирометр Курнакова) исследованием полиморфных превращений  $Na_2CO_3$  состава 99,78% в интервале т-р от комнатной т-ры до т-ры плавления установлено существование 4 кристаллич. форм с характерной для каждой фазы структурой:  $\alpha$ -форма низкотемпературная, до 340—350°,  $\beta$ -форма в интервале 340—485°,  $\gamma$ -форма в интервале 470—620°,  $\delta$ -форма > 560—620°. Температурный диапазон существования фазы зависит от обработки образцов. В отличие от литературных данных при  $\alpha$  —  $\beta$ -переходе (340—350°) наблюдалось изменение кристаллич. структуры. О. Г.

38706. Природа связи S — S в тиосульфат- и тиосульфат-ионах. Фосс, Хордвик (The nature of the sulphur — sulphur bond in thiosulphate and thiosulphonate ions. Foss Olav, Hordvik Asbjørn), Acta chem. scand., 1957, 11, № 8, 1443—1444 (англ.)  
Ранее (Foss O., Acta chem. scand., 1950, 4, 404) предполагалось, что связь S — S в тиосульфат- и тиосульфо-



нат-ионах обладает значительной степенью двоевязности. Дальнейшее исследование  $\text{NaS}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Taylor P. G., Beevers C. A., Acta crystallogr., 1952, 5, 341) и  $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Na} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (РЖХим, 1957, 47170) показало, что расстояние  $\text{S—S}$  1,97—1,98 Å. В молекуле  $\text{S}_2$  это расстояние равно 1,89 Å. В тетраионовых соединениях, в которых связь не является двойной,  $\text{S—S}$  2,10—2,12 Å. Анализ этих расстояний позволяет предполагать, по мнению автора, что в тиосульфат- и тиосульфатонах связь  $\text{S—S}$  на 50—60% является двойной за счет перекрывания  $p_\pi$  электронных пар внешнего атома S и 3  $d$ -орбит центрального атома S. Е. Шугам

38707. Новые соединения со структурой типа апатита. II. Группа щелочно-свинцовых соединений. Меркер, Вондрачек (Neue Verbindungen mit apatitartiger Struktur. II. Die Gruppe der Alkali—Blei—Verbindungen. Merker L., Wondratschek H., Z. Kristallogr., 1957, 109, № 2, 110—114 (нем.; рез. англ.))

Проведено рентгеноструктурное исследование ряда соединений состава  $\text{Pb}_4\text{A}(\text{Y}\text{O}_4)_3$  (A — Na, K, Rb, Cs, Tl; Y — P, As, V) методами порошка, колебаний, вращения и рентгенгонометра. Кристаллы относятся к гексагон. сингонии с параметрами решетки (в Å):  $\text{Pb}_4\text{Na}(\text{PO}_4)_3$   $a$  9,71,  $c$  7,18;  $\text{Pb}_4\text{K}_3\text{Na}_2(\text{PO}_4)_3$  9,76, 7,24;  $\text{Pb}_4\text{K}(\text{PO}_4)_3$  9,80, 7,28;  $\text{Pb}_4\text{Rb}(\text{PO}_4)_3$  9,86, 7,37;  $\text{Pb}_4\text{Na}(\text{AsO}_4)_3$  10,02, 7,31;  $\text{Pb}_4\text{K}_3\text{Na}_2(\text{AsO}_4)_3$  10,08, 7,37;  $\text{Pb}_4\text{K}(\text{AsO}_4)_3$  10,12, 7,43;  $\text{Pb}_4\text{Na}(\text{VO}_4)_3$  10,05, 7,33;  $\text{Pb}_4\text{K}(\text{VO}_4)_3$  10,12, 7,46;  $\text{Pb}_4\text{Ti}(\text{VO}_4)_3$  10,11, 7,40;  $\text{Pb}_4\text{Rb}(\text{AsO}_4)_3$  10,20, 7,52;  $\text{Pb}_4\text{Ti}(\text{AsO}_4)_3$  10,15, 7,47;  $\text{Pb}_4\text{Cs}(\text{PO}_4)_3$  9,99, 7,49;  $\text{Pb}_4\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$  9,81, 7,36. Все соединения принадлежат к структурному типу апатита. На рентгенограммах 7 последних соединений наблюдаются лишние линии. Авторы предполагают возможность искажений кристаллич. решетки и наличия сверхструктуры. Обсуждается проблема технич. применения апатитоподобных соединений. Сообщ. I см. РЖХим, 1957, 36941. Л. Школьников

38708. К изучению ниокалита. Керн, Римский, Монье (Contribution à l'étude de la niocalite. Kern Raymond, Rimsky Alexandre, Monier Jean-Claude), C. r. Acad. sci., 1957, 245, № 23, 2063—2064 (франц.)

Проведено морфологич., кристаллоопт. и рентгенографич. (методы порошка, Лауэ, ретиграф,  $\lambda\text{Cu-K}_\alpha$ ) изучение кристаллов ниокалита  $\text{Ca}_4\text{NbSi}_2\text{O}_{10}$  (ОН, F) (РЖХим, 1957, 30363). Параметры ромбич. решетки:  $a$  7,339,  $b$  10,432,  $c$  20,285,  $kX$ ,  $\rho$  (эксп.) 3,2,  $Z = 6$ , ф. гр. B222. Однозначный выбор ф. гр. сделан с помощью учета эффекта аномального рассеяния рентгеновских лучей атомами Nb, в результате которого  $I_{hkl} \neq I_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$ . Рентгеновские спектры показали, что  $\sim 1/3$  Nb замещено на Ta. П. Зоркий

38709. Изучение тугоплавких материалов с высоким содержанием Al. Часть 2. Связь между составом, структурой и свойствами. Онсен, Хамано, Маэгайто (Oishi Yasumichi, Hamano Yoshiteru, Maegaito Yosuke), Осака когё гиндзю сиканъё ихю, Bull. Osaka Industr. Res. Inst., 1956, 7, № 4, 220—224 (японск.; рез. англ.)

Исследованы кристаллич. структура и тугоплавкость в системе  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$  и аналогичных системах, где CaO замещен на другие окислы типа RO. Обсуждены минерализующее влияние  $\text{B}_2\text{O}_3$  и RO на кальсит и связь между хим. составом, кристаллич. структурой и свойствами тугоплавких материалов с высоким содержанием Al, сплавленных с  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  и RO. Резюме авторов

38710. Структурное сходство между уранилацетатами и уранилпропионатами щелочных металлов. Феррари, Нарделли, Тани (Relazioni strutturali fra uranilacetati ed uranilpropionati di metalli alcalini. Ferrari Adolfo, Nardelli Mario,

Tani M. Eleonora), Gazz. chim. ital., 1957, 87, № 11, 1203—1208 (итал.)

Уранилпропионаты K (I) и  $\text{NH}_4$  (II) образуют монокристаллич. кристаллы, кристаллизующиеся в форме тетраэдров, ф. гр.  $P 2_1 3$  ( $Z = 4$ ). I  $a$  11,52 Å,  $\rho$  (изм.) 2,25; II  $a$  11,64 Å,  $\rho$  (изм.) 2,14. Структура соединений полностью подобна структуре  $\text{NaUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$  (III). Положение атома U, определенное в I ( $U$  в  $xyz$ ,  $x = 0,442$ ), заметно отличается от найденного в структуре III. Соединение, описанное как  $\text{NaUO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Müller A., Z. anorgan. und allgem. Chem., 1920, 109, 235), на самом деле представляет собой III. Дальнейшее удлинение алифатич. цепи приводит к изменению структуры.  $\text{KUO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2$  дает куб. кристаллы:  $a$  20,84 Å,  $\rho$  (изм.) 2,05,  $Z = 20$ , возможные ф. гр.  $J23$ , и  $J2_3$ . Т. Хоцянова

38711. Комплексы роданидов двухвалентных металлов с тиомочевинной. Нарделли, Кавальери, Брайбанти (Solfocianati complessi di metalli bivalenti con la tiourea. Nardelli Mario, Cavallieri Luigi, Braibanti Antonio), Gazz. chim. ital., 1957, 87, № 7-8, 917—922 (итал.)

Элементы Mn(2+), Co(2+), Ni(2+), Cd и Zn образуют комплексные соединения общей ф-лы  $\text{M}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_2(\text{NCS})_2$ . Соединения получаются простым смешиванием холодных р-ров стехиометрич. кол-в хлоридов двухвалентного металла, сульфопиридина аммония и мочевины. Кристаллы комплексов Mn (I), Co (II), Ni (III) и Cd (IV) изоструктурны и кристаллизуются в трикл. сингонии, ф. гр.  $P \bar{1}$  ( $Z = 1$ ). I (пластинки блонно-розового цвета):  $a$  3,95,  $b$  7,72,  $c$  10,04 Å,  $\alpha$  93,9°,  $\beta$  99,1°,  $\gamma$  106,3°,  $\rho$  (изм.) 1,766. II (красно-коричневые иглы): 3,85, 7,67, 10,28 Å, 92,0°, 99,1°, 103,5°, 1,908. III (зеленовато-желтые призмы): 3,79, 7,57, 10,04 Å, 92,7°, 97,8°, 104,2°, 1,879. IV (бесцветные иглы): 4,02, 7,75, 10,17 Å, 90,9°, 99,6°, 105,1°, 2,128. Симметрия молекул в кристалле I. Атом M, находящийся в начале координат, связан с двумя группами NCS и двумя группами  $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ , которые, по-видимому, расположены в одной плоскости.  $\text{Zn}[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]_2(\text{NCS})_2$  образует ромбич. кристаллы в форме бесцветных, прямоугольных пластинок:  $a$  7,76,  $b$  27,94,  $c$  11,83 Å,  $\rho$  (изм.) 1,724,  $Z = 8$ , ф. гр. C 222. Атом Zn, вероятно, обладает тетраэдрич. координацией. Т. Хоцянова

38712. Кристаллографические данные для разных сернистых соединений. Фосс (X-ray crystallographic data on miscellaneous sulphur compounds. Foss Olav), Acta chem. scand., 1957, 11, № 8, 1442—1443 (англ.)

Определены параметры решетки следующих соединений:  $\text{Te}(\text{Se}_2\text{C—OCH}_3)_2$  (I),  $\text{Te}(\text{S}_2\text{C—OC}_2\text{H}_5)_2$  (II),  $\text{Te}(\text{S}_2\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$  (III),  $\text{S}_3(\text{S}_2\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$  (IV),  $\text{SrSe}(\text{S}_2\text{O}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (V). I  $a$  4,24,  $b$  14,18,  $c$  17,28 Å,  $\beta$  93°,  $Z = 4$ , ф. гр.  $P2_1/c$ ; II 9,35, 6,17, 21,21 Å, 91°, 4,  $P2_1/c$ ; III 13,93, 7,71, 15,72 Å, 96°, 4,  $P2_1/c$ ; IV  $a$  11,36,  $b$  12,90,  $c$  22,47 Å,  $Z = 8$ , ф. гр.  $Pbca$ ; V 4,94, 10,19, 21,783 Å, 4,  $Pnma$ . Е. Шугам

38713. Элементарные ячейки и федоровские группы некоторых карбоксильных производных 1,2-дитиолана, 1,2-дитиана, 1,2-диселенана и 1,2-дитиенана. Фосс, Шотте (Unit cells and space groups of some carboxylic acid derivatives of 1,2-dithiolane, 1,2-dithiane, 1,2-diselenane and 1,2-dithiepane. Foss Olav, Schotte Lennart), Acta chem. scand., 1957, 11, № 8, 1424—1426 (англ.)

С целью изучения стереохимии циклич. насыщ. дисульфидов определены параметры решетки следующих соединений: 1,2-дитиолан-4-карбоновой к-ты (I), рацемата 1,2-дитиолан-3,5-дикарбоновой к-ты (II), рацемата 1,2-дитиан-3,6-дикарбоновой к-ты (III), мезо-1,2-дитиан-3,6-дикарбоновой к-ты (IV), рацемата 1,2-диселенан-3,6-дикарбоновой к-ты (V), (+)-1,2-диселе-

на-3,6-дикарбоновой к-ты (VI), рацемата 1,2-дитиан-3,7-дикарбоновой к-ты (VII), мезо-1,2-дитиан-3,7-дикарбоновой к-ты (VIII). I  $a$  5,34,  $b$  5,85,  $c$  10,75 Å,  $\beta$  89,5°,  $\gamma$  109,5°,  $Z$  = 2, ф. гр. P1; II  $a$  8,47,  $b$  18,20,  $c$  10,14 Å,  $\beta$  98°,  $Z$  = 8, ф. гр. P2<sub>1</sub>/c; III 9,62, 9,26, 9,70 Å, 102,5°, 4, 12/c; IV 6,36, 13,63, 10,31 Å, 110°, 4, P2<sub>1</sub>/c; V 9,97, 9,43, 9,78 Å, 105°, 4, 12/c; VI  $a$  9,57,  $b$  9,91,  $c$  9,50 Å,  $Z$  = 4, ф. гр. P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>; VII  $a$  12,97,  $b$  8,20,  $c$  8,90 Å,  $\beta$  96°,  $Z$  = 4, ф. гр. P2<sub>1</sub>/c. VIII 25,91, 5,82, 13,21 Å, 91,5°, 8, C2/c.

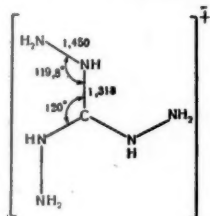
Е. Шугам  
38714. Структура кристаллической 1,2-дитиолан-4-карбоновой кислоты. Фосс, Хьомсланд (Structure of crystalline 1,2-dithiolane-4-carboxylic acid. Foss Olav, Tjomsland Olav), Acta chem. scand., 1957, 11, № 8, 1426—1427 (англ.)

Рентгеноструктурное исследование 1,2-дитиолан-4-карбоновой к-ты предпринято с целью изучения стереохимии дисульфидной группы в циклич. дисульфиде. Параметры решетки:  $a$  5,34,  $b$  5,85,  $c$  10,75 Å,  $\alpha$  93,5°,  $\beta$  89,5°,  $\gamma$  109,5°,  $Z$  = 2, ф. гр. P1. Положение атомов S найдено по проекции Паттерсона  $F^2(0kl)$ , дальнейшее уточнение проекции проведено методом последовательных приближений. Если принять, что эквивалентные связи  $S_{(1)}-C_{(5)}$  и  $S_{(2)}-C_{(3)}$  и углы  $S_{(1)}S_{(2)}C_{(3)}$  и  $S_{(2)}S_{(1)}C_{(5)}$  имеют близкие значения, то из проекции следует, что система связей в дисульфидной группе 1,2-дитиоланового кольца не является копланарной. Предполагаются следующие значения длин связей: S—C 1,81, S—S 2,09 Å;  $\angle SSC$  95°. Е. Шугам

38715. Кристаллическая структура рацемата 1,2-дитиан-3,6-дикарбоновой кислоты. Фосс, Рейстад (Structure of crystalline racem-1,2-dithiane-3,6-dicarboxylic acid. Foss Olav, Reistad Torbjørn), Acta chem. scand., 1957, 11, № 8, 1427—1428 (англ.)  
Рацемат 1,2-дитиан-3,6-дикарбоновой к-ты образует монокл. кристаллы. Параметры решетки:  $a$  9,62,  $b$  9,26,  $c$  9,70 Å, 102,5°,  $Z$  = 4, ф. гр. 12/c. Координаты атомов  $x$  и  $z$  в структуре определены построением проекций Паттерсона и Фурье на плоскость  $xz$  и разностной проекции. Молекула обладает двойной осью симметрии. 1,2-дитиановое кольцо имеет форму «кресла».

Е. Шугам

38716. Кристаллическая структура хлорида триаминогуанидина  $(NH_2 \cdot NH)_3CCl$ . Окая, Пепинский (Crystal structure of triaminoguanidinium chloride,  $(NH_2 \cdot NH)_3CCl$ . Okaya Yoshiharu, Pepinsky Ray), Acta crystallogr., 1957, 10, № 11, 681—684 (англ.)  
Для  $(NH_2 \cdot NH)_3CCl$  рентгенографически установлены параметры решетки:  $a$  7,528,  $c$  6,253 Å,  $\rho$  (эксп.) 1,550; ф. гр.  $P6_3/m$ ,  $Z$  = 2. Координаты атомов определены по проекциям  $P(uv0)$ ,  $q(xu0)$  и обобщенной про-



екции электронной плотности с использованием отражений  $hk0$  и  $hk1$ ;  $R$  = 0,12 для  $hk0$  и  $R$  = 0,13 для  $hk1$ . Положение атомов H найдено из проекции ( $F_o - F_c$ ) на плоскость (001) ( $F_c$  не включает H). Установлено плоское строение (исключая атомы H в группе  $NH_2$ ) кольца, обладающего осью симметрии 3-го порядка. Ион  $Cl^-$  образует с тремя ближайшими атомами N группы  $NH$  водородные связи. Расстояние  $N \cdots Cl$  3,18 Å.

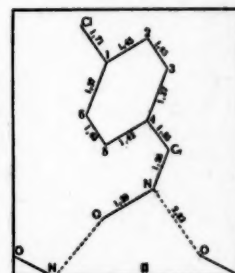
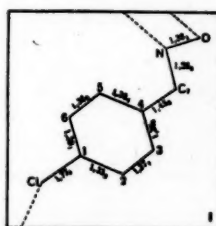
Л. Воронцова

38717. Кристаллографические данные диокси-бензохинонов. Бауер Я., Сб. чехосл.-хим. работ, 1957, 22, № 5, 1620—1623

Исследованы кристаллографически и рентгенографически ( $\lambda$  Cu- $K_\alpha$ ) 4 препарата 2,5-диокси-1,4-бензохинона (I), кристаллизованных в разных условиях, кристаллы I «красной формы» (II), 3 образца 2,5-диокси-1,4-бензохинона (III) и 4 образца калиевой соли 2,5-диокси-1,4-бензохинона (IV). Все 4 препарата I кристаллографически тождественны; различие в окраске, виде и величине кристалликов обусловлены разными условиями кристаллизации. I кристаллизуется в монокл. сингонии, II — трикл. Все изученные препараты III, а также и IV тождественны, отличаясь величиной и видом кристаллов в зависимости от условий кристаллизации. Кристаллы III и IV отнесены к трикл. сингонии. Приведены значения дифракционных углов  $\phi$ ,  $d$  и  $I$  линий порошковых диаграмм.

О. Г.  
38718. Кристаллическая структура оксидов. Ерслев (Crystal structure of oximes. Jerslev Bodil), Nature, 1957, 180, № 4599, 1410—1412 (англ.)

Описаны структуры  $n$ -хлорбензальдоксима в син- и анти-формах (предварительное сообщение см. Nature, 1950, 166, 741). В структуре син- $n$ -хлорбензальдоксима (I), уточненной по трехмерным и разностным синтетам, вследствие наличия водородных связей  $O \cdots N$  образуются димеры. Водородные связи не являются линейными: отклонение связи  $OH$  от линии  $O \cdots N$  со-



ставляет 20°. Угол  $NOH$  в оксимной группе 105°, угол  $O \cdots N \cdots H$  106°, расстояние  $H \cdots N$  2,4 Å. В молекуле анти-хлорбензальдоксима (II) оксимная группа вследствие тесного контакта  $O \cdots C_{(5)}$  выведена из плоскости бензольного кольца на 19°. Поэтому взаимодействие с  $\pi$ -связями кольца затруднено; расстояние  $CH \cdots C$  (кольцо) 1,55 Å (у I  $CH \cdots C$  (кольцо) 1,45 Å). В структуре II водородные связи соединяют молекулы в бесконечные цепи. На основании межатомных расстояний можно заключить, что и в кристаллах оксимная группа имеет классич. форму  $=C=N-OH$ . Такое распределение двойных связей является более предпочтительным по сравнению с  $=CH-N=O$ .

Е. Шугам

38719. Кристаллическая структура диметилсукцинилсукцината. Коррадини (Sulla struttura cristallina del succinilsuccinato di metile. Corradini Paolo), Atti Accad. naz. Lincei. Rend. Cl. sci. fis., mat. e natur., 1957, 22, № 5, 615—620 (итал.)

Проведено рентгенографич. исследование структуры диметилсукцинилсукцината. Определена псевдоромбич. элементарная ячейка:  $a$  12,80,  $b$  9,85,  $c$  3,95 Å,  $Z$  = 2, ф. гр.  $P2_1/a$ . Из этих данных следует, что молекула должна быть центросимметричной. Анализ проекций Паттерсона и Фурье доказал, что молекула имеет энольную форму.

Г. Гольдер

38720. Структура пленок фторида магния на аморфных подложках. Морита (Structure of magnesium fluoride films on amorphous substrates. Morita Nobuyoshi), J. Phys. Soc. Japan, 1957, 12, № 10, 1142—1148 (англ.)



Электронномикроскопически и электронографически изучено строение пленок  $MgF_2$  толщиной 40—8000 Å, нанесенных на оптич. стекло и плавный кварц. Установлено, что пленки, полученные при комнатной т-ре, состоят из очень мелких зерен и не дают четкой дифракционной картины. Сравнительно высокое давление остаточных газов в камере, загрязнение поверхности подложки и замедление роста приводят к увеличению размеров кристалликов. При увеличении толщины пленки образуются большие плоские гранулы. Повышение т-ры подложки при образовании пленки способствует упорядочению. Пленки, полученные при небольшом вакууме, пористы. Изучены также оптич. свойства и прочность пленок. П. Зоркий

**38721. Электронографическое исследование структуры тонких пленок металлов с гексагональной плотной упаковкой, напыленных на галогениды щелочных металлов.** Конжо (Etude par diffraction électronique de la structure de films minces de métaux hexagonaux compacts déposés sur halogénures alcalins. Conjeaud P.), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1956, 53, № 7-8, 620—631. Discuss., 632 (франц.)

Электронографически исследована ориентация тонких слоев металлов с гексагон. плотноупакованной решеткой ( $\alpha$ -Ti, Be, Co и  $\alpha$ -Zr), напыленных в вакууме на свежеосколотые плоскости (001) кристаллов NaCl, KCl, KBr и KI. Изучалось также влияние характера подложки, ее т-ры, толщины слоя и скорости испарения металла на его ориентацию. Полученные результаты мало отличаются от результатов, установленных на тонких пленках металлов с куб. плотной упаковкой. Л. Л.

**38722. Структура поверхностных пленок в расплавленных металлах.** IV—V. Симеока (Shimaoka Goro), Нихон какаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 1, 175—181 (японск.) Часть III см. РЖФиз, 1956, 19837.

**38723. Магнитный анализ сплавов с помощью дифракции электронов.** Ямагути (Magnetic analysis of alloys by electron diffraction. Yamaguchi S.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 6, 1310—1311 (англ.) Путем двукратной экспозиции получены электронограммы (съемка на прохождение) смеси Cu—Ni и Au (Э1), бемита и Au (Э2), нержавеющей стали и Au (Э3). Образец смеси Cu—Ni получен восстановлением смеси окислов (атомное отношение Cu:Ni = 9/1). В результате отклонения электронного пучка магнитным полем на Э1 и Э3 кольца не концентричны. Отсюда сделан вывод о наличии в образце для Э1 кристалликов с содержанием Ni > 40%, что является условием ферромагнитности системы Cu—Ni (Mott N. F., Jones H. The theory of the properties of metals and alloys, Oxford, 1936, p. 197). Флуктуации состава здесь подтверждаются также колебаниями параметра решетки от 3,52 до 3,61 Å. Э3 указывает на наличие в стали ферромагнитных в-в, которыми могут быть ферриты (Burwell J. T., J. Chem. Phys., 1938, 6, 749). Автор считает, что описанная методика может использоваться для колич. магнетохим. анализа ферромагнитных в-в. При этом предложено применять ф-лы:  $\Delta Z = eLH/mv$  или  $H = h\Delta z/e\lambda mL$ , где  $\Delta z$  — смещение электронного пучка,  $H$  — напряженность магнитного поля,  $e$ ,  $m$ ,  $v$ ,  $\lambda$  — заряд, масса, скорость и длина волны электрона,  $L$  — толщина ферромагнитного образца,  $L$  — длина камеры. Для Э1 и Э3 получено  $H = 5$  и  $4$  гс соответственно. П. Зоркий

**38724. Электронографическое и электронномикроскопическое исследование структуры поверхности монокристаллов меди.** Йосида (Electron diffraction and microscope study of the surface structure of copper single crystals. Yoshida Susumu), J. Phys. Soc. Japan, 1956, 11, № 2, 129—137 (англ.)

Исследованы монокристаллы, полученные из расплава электролитич. Cu при медленном охлаждении. Кристаллы подвергались электрополировке и травлению по плоскостям (100), (110) и (111). Для электронномикроскопич. исследования применялись органич. реплики, оттененные Ge. Одновременно использован метод световых фигур. Обнаружено, что протравливаемые поверхности кристалла состоят из субмикроскопич. ячеек, плоскости которых относятся к зоне {100}. Электрополированные поверхности являются ровными или же волнистыми. Предложена модель образования волнистой поверхности кристалла, позволяющая определять внутренний потенциал и угол наклона поверхности при этой структуре. Среднее значение потенциала для поверхностей, отвечающих кристаллографич. плоскостям (110) и (100), составляет 11 в, что хорошо совпадает с предсказаниями теории. Угол наклона поверхности кристалла изменяется от 3° до 10°.

**38725. Искажение решетки кристаллов хлоридов щелочных металлов в присутствии нуклеопротеиновых микроволокон.** Уайт, Элмс, Балашов, Престон, Рипли (A lattice distortion of alkali chloride crystals in the presence of nucleoprotein microfibrils. White J. C., Elmes P. X., Balashov V., Preston R. D., Ripley G. W.), Nature, 1957, 180, № 4588, 696—697 (англ.)

Электронномикроскопическим исследованием установлено, что микроволокна дезоксирибонуклеопротеина (I) и дезоксирибонуклеиновой к-ты (II), выделенные из включающих I и II кристаллов хлоридов щел. металлов (РЖХим, 1955, 186) растворением последних в метиловом спирте, содержат значительное кол-во соли даже после длительного промывания. По мнению авторов, это указывает на прочную связь между кристаллами соли и микроволокнами I и II. Сравнение электронограмм, полученных для чистых хлоридов и для солей, связанных с микроволокнами, дает существенно различие в величинах  $d_{111}/d_{200}$  и  $d_{111}/d_{220}$ . Искажение решетки объяснено ее превращением в тетрагс. с отношением  $a/c$  0,963, 0,968 и 0,991 для хлоридов K, Na и Li соответственно. Установлена связь между величиной искажения и ионными радиусами, поляризуемостью  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Li^+$  и энергиями кристаллич. решетки их хлоридов. П. Зоркий

**38726. Измерения с помощью электронов.** Мартон (Measuring with the electron. Marton L.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, A16, № 10, 429—439 (англ.)

Обзорный доклад на 44-й сессии Индийского научного конгресса (январь 1957) о различных методах исследования, основанных на взаимодействии электронов с изучаемым в-вом: электронная микроскопия, (теневая и автоэлектронная) электронография, электронная интерферометрия. А. Ш.

**38727. Диморфизм и габитус кристаллов осадков оксихинолята меди.** Суйто, Сэкидо (The dimorphism and the crystal habits of copper-oxinate precipitates. Suito Eiji, Sekido Eiichi), Proc. Japan Acad., 1957, 33, № 4, 196—200 (англ.)

Электронномикроскопическое исследование показывает, что оксихинолят Cu осаждается в двух модификациях: игольчатой (нестабильной) ( $\alpha$ ) и пластинчатой стабильной ( $\beta$ ), в которую переходит нестабильная  $\alpha$ -форма. Обе модификации содержат по 2 молекулы воды на 1 молекулу комплекса при соотношении Cu:оксихинолин = 1:2. Согласно рентгеноструктурным данным  $\alpha$ -форма принадлежит к тетрагон. системе и имеет параметры:  $a = b$  9,57,  $c$  15,56 Å,  $\alpha = \beta = \gamma$  90°;  $\beta$ -форма принадлежит к монокл. системе и имеет параметры:  $a$  13,01,  $b$  5,56,  $c$  11,38 Å,  $\beta$  106,1°.

И. Третьяков

38728. Исследование металлического образца, подвергнувшегося механическому воздействию, в фотоэмиссионном электронном микроскопе. Бернард, Гвиллод, Гутт (Images d'échantillons métalliques contraints obtenues au microscope à photoémission. Bernard R., Guillaud C., Goutte R.), J. phys. et radium, 1957, 18, № 5, 327—330 (франц.).
38729. Общее соотношение между суммами по решетке. Маккензи (General relation between lattice sums. Mackenzie J. K.), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 6, 1769 (англ.).  
Получено общее математич. выражение для вычисления сумм по решетке, позволяющее непосредственно определять константы Маделунга кристаллов ромбоэдрич. симметрии типа NaCl, CsCl и др. и подтверждающее результаты прежних вычислений различных авторов (РЖХим, 1957, 11126), основанных на использовании физ. модели кристалла с силами отталкивания между ионами. К. Родионов
38730. Спин-гамильтоnian взаимодействия локализованного электрона в кристалле с магнитными моментами ядер. Зевиш В. Я., Оптика и спектроскопия, 1957, 3, № 6, 660—664  
Получено общее выражение для спин-гамильтоnian взаимодействия локализованного электрона с моментами окружающих ядер кристаллич. решетки. Подробно рассмотрен случай, когда сглаженная волновая функция примесного центра сферически симметрична. Даны выражения для коэф. спин-гамильтоnian. Рассмотрен соответствующий гамильтоnian F-центра.
- Из резюме автора
38731. Механическая и термодинамическая теория нелинейных релаксационных процессов в твердых телах. Бринкман, Шварцль (A mechanical and thermodynamical theory of non-linear relaxation behaviour of solids. Brinkman H. C., Schwarzl F.), Disc. Faraday Soc., 1957, № 23, 11—18. Discuss., 72—84 (англ.).
38732. Простые решения дифференциальных уравнений в частных производных для диффузии (или теплопроводности). Джайн (Simple solutions of the partial differential equation for diffusion (or heat conduction). Jain S. C.), Proc. Roy. Soc., 1958, A243, № 1234, 359—374 (англ.).
38733. Диффузия Ni<sup>63</sup> в закись никеля. Линднер, Окерстрём (Diffusion of nickel-63 in nickel oxide (NiO). Lindner R., Akerström A.), Disc. Faraday Soc., 1957, № 23, 133—136. Discuss., 155—170 (англ.).  
Описанным ранее методом (Steigman и др., Phys. Rev., 1939, 56, 13) исследована диффузия Ni<sup>63</sup> в кристаллах NiO, в пленках NiO и в спеченных гранулах NiO при 740—1400°. Температурная зависимость коэф. самодиффузии  $D$  подчиняется уравнению  $D = 1,7 \cdot 10^{-2} \cdot \exp(56\,000/RT)$  см<sup>2</sup> сек<sup>-1</sup>.
- Резюме автора
38734. Самодиффузия в  $\alpha$ -Fe. Боровский И. Б., Миллер Ю. Г., Щербаков А. П. В сб.: Исслед. по жаропроч. сплавам. Т. 2. М., АН СССР, 1957, 228—233
38735. Чувствительный метод измерения коэффициентов диффузии. Геодакян В. А., Жуховицкий А. А. Ж. физ. химии, 1957, 31, № 10, 2295—2301 (рез. англ.).
38736. Диффузия сурьмы из германия и некоторые свойства системы сурьма—германий. Миллер, Смитс (Diffusion of antimony out of germanium and some properties of the antimony-germanium system. Miller R. C., Smits F. M.), Phys. Rev., 1957, 107, № 1, 65—70 (англ.).
38737. К вопросу об упругой анизотропии кристаллов кубической системы в плоскости (hkl). Штепан С. Е., Кристаллография, 1957, 2, № 6, 776—777

38738. Упругие константы ставролита. Бхимасачар, Рао (Elastic constants of staurolite. Bhimasachar J., Rao G. Venkata), J. Acoust. Soc. America, 1957, 29, № 3, 343—345 (англ.).
38739. Внутреннее трение в монокристаллах кремния при температурах 25—1100°. Саутгейт (Internal friction of single crystal silicon from 25°C to 1100°C. Southgate P. D.), Proc. Phys. Soc., 1957, B70, № 8, 804—806 (англ.).
38740. Механизм низкотемпературной механической релаксации в деформированных кристаллах. Зегер, Донт, Пфафф (The mechanism of low temperature mechanical relaxation in deformed crystals. Seeger A., Donth H., Pfaff F.), Disc. Faraday Soc., 1957, № 23, 19—30. Discuss., 72—84 (англ.).
38741. Улучшение поверхностей кристаллов сегнетовой соли. Ассельмейер, Бинерт (Die Vergütung von Seignettesalzoberflächen. Asselmeyer Fritz, Bienert Walter), Z. angew. Phys., 1957, 9, № 5, 253—255 (нем.).  
Показано, что при рекристаллизации кристаллов сегнетовой соли, на поверхности которых нанесена тонкая пленка воды, с поверхности кристаллов частично удаляются следы шлифовки и полностью — царапины от полировки. При такой обработке значительно повышается термич. устойчивость (прочность связывания кристаллизационной H<sub>2</sub>O) поверхности сегнетовой соли в сухом воздухе и вакууме. А. Хейнман
38742. Распространение света в поглощающих кристаллах, обладающих оптической активностью. Панчаратнам (Light propagation in absorbing crystals possessing optical activity. Pancharatnam S.), Proc. Indian Acad. Sci., 1957, A46, № 4, 280—302 (англ.).
38743. Оптическое поглощение кристаллического селена. Мурыгин В. И., УзССР Фанлар Акад. ахбороти. Физ.-матем. фанлари сер., Изв. АН УзССР. Сер. физ.-матем. н., 1957, № 4, 27—32 (рез. узб.).  
Оптическое поглощение селена зависит от т-ры кристаллизации. В области спектра 0,575—0,8 м увеличение т-ры кристаллизации селена от 120 до 210° приводит к значительному уменьшению поглощения света. Такая зависимость оптич. поглощения, по-видимому, объясняется наличием в слоях селена, закристаллизованных при низкой т-ре, монокл. модификации.
- Резюме автора
38744. Исследование асимметрии и ширины  $K_{\alpha}$ -линии атомов меди и марганца в гейслеровых сплавах флуоресцентным методом. Котляр Б. И., Изв. АН СССР. Сер. физ., 1956, 20, № 7, 790—793
38745. Оптические свойства некоторых основных хлоридов алюминия, полученных растворением металлического алюминия в концентрированном водном растворе хлористого алюминия. Гроскауфманис А., Ленинс Л., Zinātn. raksti. Latv. Univ., Уч. зап. Латв. ун-та, 1957, 15, 275—284 (рез. латв.).  
Найдено, что в результате облучения УФ-светом из кристаллогидрата хлористого алюминия выделяется хлористый водород. Очевидно, происходит процесс  $[Al(H_2O)_6Cl_3] \rightarrow [Al(H_2O)_5OH]Cl_2 + HCl \rightarrow [Al(H_2O)_4OH]Cl + 2HCl$ , в результате которого изменяется характер связи алюминия.
- Из резюме авторов
38746. Исправление к статье: Марпл «Спектральная испускающая способность рения» (Errata. Marple D. T. F.), J. Opt. Soc. America, 1956, 46, № 12, 1096 (англ.).  
К РЖХим, 1957, 25918.
38747. О поляризации аномального комбинационного рассеяния света первого порядка в кристаллах щелочно-галогидных соединений. Павинский П. П., Вестн. Ленингр. ун-та, 1957, № 22, 51—61 (рез. англ.).



38748. Исправление к статье: Лубченко «Поглощение и излучение света примесями при возбуждении их локальных колебательных уровней» (Поправка. Лубченко А. Ф.), Укр. физ. ж., 1956, 1, № 4, 408 (укр.)

К РЖХим, 1957, 25915.

38749. Исправление к статье: Толпыго, Заславская И. Г. «Спектр собственных колебаний NaCl с учетом деформации ионов» (Поправка. Толпыго К. В., Заславская И. Г.), Укр. физ. ж., 1956, 1, № 4, 408 (укр.)

К РЖХим, 1957, 25881.

38750. Квантовомеханическая модель кристаллофосфора. I. Кинетика электронных и фононных процессов. Штумпф (Ein Phosphormodell auf quantenmechanischer Grundlage. I. Elektronen- und Phononenreaktionskinetik. Stumpf Harald), Z. Naturforsch., 1957, 12a, № 2, 153—167 (нем.)

38751. Теория люминесценции твердого тела и силы осцилляторов в KCl-Tl. Нокс, Декстер (Solid state luminescence theory and oscillator strengths in KCl: Tl. Knox R. S., Dexter D. L.), Phys. Rev., 1956, 104, № 5, 1245—1252 (англ.)

Методом Вильямса вычислена сила осциллятора  $f$  для линий поглощения 1960 и 2475 Å фосфора KCl-Tl. Показано, что наилучшие из известных волновых функций недостаточно точны для расчета центра свечения в KCl-Tl. Силы осцилляторов свободного иона  $Tl^+$  вычислены с помощью этих функций и определены из спектральных данных. Результаты обоих методов (модифицированные для случая  $Tl^+$  в KCl-Tl) плохо согласуются с эксперим. значениями  $f$  для KCl-Tl. Для проверки метода Вильямса и модели центра свечения в KCl-Tl Зейца — Вильямса вычислено отношение  $f$  для линий 1960 и 2475 Å и полученное значение в 3—5 раз меньше значения, определенного опытным путем. Сделан вывод, что существующая колич. теория центра свечения в KCl-Tl не может дать однозначных конфигурационных кривых для возбужденных состояний центра и что модель KCl-Tl Зейца — Вильямса не подтверждается опытом, не объясняет многие важные свойства центра свечения и не позволяет рассчитать  $f$  главных линий поглощения.

А. Хейнман

38752. Люминесценция NaCl. Адлер, Штегмюллер (Zur Lumineszenz von Natriumchlorid. Adler H., Stegmüller F.), Acta phys. austriaca, 1957, 11, № 1, 31—58 (нем.)

Исследованы кривые затухания и термовысвечивания фото- и рентгенолюминесценции природных и синтетич. кристаллов NaCl. Измерены спектры поглощения и излучения NaCl. Основной максимум излучения лежит при 3600 Å и приписан рекомбинационному свечению. Кривые термовысвечивания имеют интенсивный термически неустойчивый пик излучения ( $\alpha$ -пик) с термич. энергией активации  $\sim 0,77$  эв, который через 3 мин. после рентгенизации содержит 30—50% светосуммы.  $\alpha$ -пик высвечивается красными и ИК-лучами. Кол-во  $F^1$ -центров равно  $\sim 3\%$  от кол-ва  $F$ -центров.

А. Хейнман

38753. Цинк-боратные фосфоры и их люминесцентные свойства. Леонов Ю. С., Докл. АН СССР, 1957, 114, № 5, 976—979

По порошкограммам установлено, что в системе  $ZnO-B_2O_3$  при прокатке образуются соединения  $ZnO \cdot B_2O_3$  и  $3ZnO \cdot B_2O_3$ . На основе этих боратов приготовлены фосфоры  $ZnO \cdot B_2O_3-Mn$  (I) с зеленым свечением (5 вес.%  $MnSO_4$ ) и  $3ZnO \cdot B_2O_3-Mn$  (II) с оранжевым свечением (1 вес.%  $MnSO_4$ ). Получены спектры люминесценции I и II при возбуждении  $\lambda$  2537 Å и показано, что спектр люминесценции известного фосфора  $3ZnO \cdot 2B_2O_3$  представляет сумму спектров

I и II. Сняты кривые термовысвечивания I и II в интервале от т-ры жидкого  $N_2$  до 500°K. Фосфоры I и II имеют несколько общих мелких уровней захвата (пики при 203, 240 и 280°K). Фосфор I высвечивается до 300°, фосфор II имеет ряд высокотемпературных пиков вплоть до 500°K. Путем сопоставления термограмм, дебаграмм и люминесцентных свойств установлен механизм р-ций, протекающих при постепенном повышении т-ры прокатки шихты, и показано, что наблюдающееся при этом изменение цвета свечения фосфора обусловлено изменением соотношения I:II в результате р-ций в твердой фазе.

А. Хейнман

38754. Исследование начальных стадий нарастания свечения фосфора  $ZnS-Cu, Co$ . Элиашберг Г. М., Оптика и спектроскопия, 1958, 4, № 1, 66—75

Проведено исследование начальных стадий нарастания свечения фосфора  $ZnS-Cu, Co$  при постоянном возбуждении в широком интервале интенсивностей возбуждающего света и при различных т-рах. На основании полученных результатов сделано предположение о существовании в фосфоре электронных уровней захвата, высвобождение с которых происходит при т-ре, соответствующей области тушения. При интерпретации результатов используется установленное ранее различие свойств «термических» и «оптических» электронов в зоне проводимости. На основе опытных данных произведена оценка вероятности повторных захватов.

Резюме автора

38755. Адсорбция и фотоактивированная адсорбция кислорода на сернистом цинке. Кобаяси, Кавадзи (Adsorption and photoexcited adsorption of oxygen on zinc sulfide. Kobayashi A., Kawaji S.), J. Chem. Phys., 1956, 24, № 4, 907—908 (англ.)

В продолжение ранее проведенной работы (РЖХим, 1956, 18593) исследована адсорбция  $O_2$  на прокаленных в вакууме порошкообразных образцах  $ZnS$ -фосфоров в зависимости от т-ры и длительности прокалывания и от освещения. Теплота адсорбции (в ккал/моль) падает с заполнением от 8 до  $\sim 2$  ккал/моль при заполнении  $\Theta = 15 \cdot 10^{-3}$ . Введение в реакционный сосуд  $O_2$  при давл. 1 мм рт. ст. увеличивает работу выхода прокаленного в вакууме  $ZnS$  на 0,2 эв. Фотоактивированная адсорбция кислорода растет с интенсивностью света, причем  $\Theta$  увеличивается по сравнению с темновым значением в  $> 100$  раз, приближаясь к 1. Наибольший эффект дает освещение УФ-светом, но красная граница фотоактивации адсорбции лежит лишь около 6500 Å. Фотоадсорбция не всегда обратима. Образцы, отожженные в вакууме при 200° в течение 10 час., не десорбируют кислород после прекращения освещения. Авторы связывают фотоактивацию адсорбции с образованием при освещении пар электрон—дырка (обратимая часть), а также с необратимой фотохим. р-цией между адсорбированным кислородом и дефектами решетки кристалла.

III. Kogan

38756. Исправление к статье: Асано «О спектральном распределении свечения при ИК-высвечивании фосфоров типа  $ZnS$ , активированных Pb» (Errata, Assano Sumitada), J. Phys. Soc. Japan, 1955, 10, № 11, 1027 (англ.)

К РЖХим, 1956, 42436

38757. Механизм люминесценции фосфора  $ZnF_2-Mn$ . Джонсон, Смит (Mechanism of luminescence in the  $ZnF_2:Mn$  phosphor. Johnson Peter D., Smith Farren H.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 2, 600—601 (англ.)

Найдено, что время затухания  $\tau$  люминесценции кристаллов  $ZnF_2-Mn$ , содержащих  $\sim 1, 2, 5$ , и 6 мол.%  $MnF_2$ , равно соответственно 11, 12, 15 и 17 сек. $^{-1}$  при 300°K как при возбуждении  $\lambda \sim 1850$  Å, так и при

возбуждении  $\lambda \sim 5150$  Å. Авторы считают, что зависимость  $\tau$  от концентрации активатора объясняется либо конкурентной зависимостью конкурирующего процесса безызлучательной дезактивации возбужденного состояния, либо дезактивацией, сопровождающей резонансный перенос энергии. Равенство  $\tau$  для различных  $\lambda$  возбуждения показывает, что вероятность излучательных переходов является основным процессом, определяющим кинетику люминесценции. Предложена схема энергетич. уровней фосфора  $ZnF_2 \cdot Mn$ .

А. Хейнман

38758. О люминесценции гидрата окиси алюминия. Гроскауфманис, Вейс, Алкснис (Par aluminija hidroksida luminescenci. Groskaufmanis A., Veiss A., Alksnis U.), Zinātn. raksti. Latv. Univ., Уч. зап. Латв. ун-та, 1957, 14, 17—23 (лат.; рез. русск.)

Показано, что бемит при облучении УФ-светом дает довольно заметную люминесценцию, байерит гораздо более слабую, а гидрагилит совсем не люминесцирует. Исследовано поглощение света основным хлоридом алюминия  $AlCl_3 \cdot Al(OH)_3$  в УФ-области спектра.

Из резюме авторов

38759. Затухание послесвечения фосфоров  $ZnS \cdot Cu$  и  $ZnS \cdot Cu, Co$  вблизи и в области температурного тушения. Гастинг Н. Л., Оптика и спектроскопия, 1957, 3, № 6, 624—630

Впервые экспериментально установлено, что с изменением интенсивности и длительности возбуждения получаются различные законы затухания послесвечения для одного и того же образца в одной и той же области т-р (в переходной области). Из кривых затухания послесвечения несколькими независимыми способами определена глубина уровней локализации, обуславливающих послесвечение:  $\epsilon = 0,64$  эв для фосфора  $ZnS \cdot Cu$ ,  $\epsilon = 0,36$  эв (для  $100-300^\circ K$ ) и  $\epsilon = 1,57$  эв ( $420-513^\circ K$ ) для фосфора  $ZnS \cdot Cu, Co$ . Как из температурного хода световых сумм, так и из сдвига гипербола найдены два разных значения энергии активации:  $\epsilon = \Omega$  для области гашения и  $\epsilon$  для области вблизи гашения, причем соответствующие значения энергий, определенные этими двумя способами, совпадают. В фосфоре  $ZnS \cdot Cu$  за послесвечение, очевидно, ответственны уровни локализации одной и той же глубины для обеих областей т-р (вблизи и в области гашения).

Резюме автора

38760. Люминесценция и ориентация центров окраски. Ламб, Комптон (Luminescence and symmetry properties of color centers. Lamb John, Compton W. Dale), Phys. Rev., 1957, 106, № 4, 684—693 (англ.)

Исследованы степень поляризации люминесценции и поглощения  $F$ -,  $M$ -,  $R_1$ - и  $R_2$ -центров в монокристаллах  $NaCl$ ,  $KCl$  и  $LiF$ , а также спектры возбуждения и излучения этих центров при  $77^\circ K$ . Кристаллы, облученные 2-Мэв электронами при  $77^\circ K$ , содержат только  $F$ -центры и при возбуждении в  $F$ -полосе дают полосы излучения  $F$ -центров при  $1,01$  ( $KCl$ ) и  $1,20$   $\mu$  ( $NaCl$ ) с выходом  $\sim 10\%$ . Излучение не поляризовано в соответствии с куб. симметрией  $F$ -центров. Кристаллы, облученные 2-Мэв электронами при  $300^\circ K$ , содержат  $F$ -,  $M$ -,  $R_1$ - и  $R_2$ -центры и при возбуждении в соответствующих полосах дают полосы излучения  $M$ -центров при  $1,08$  ( $KCl$ ) и  $1,07$   $\mu$  ( $NaCl$ ) и  $R_1$ -центров при  $1,24$  ( $KCl$ ) и  $1,18$   $\mu$  ( $NaCl$ ). Полоса излучения  $R_2$ -центров совпадает с таковой для  $R_1$ -центров. Интенсивность излучения  $M$ -центров не изменяется, а  $R_1$ - и  $R_2$ -центров сильно падает при нагревании до  $300^\circ K$ . Исследование поляризации излучения показывает, что  $M$ -центр представляет собой элементарный оптич. диполь, ориентированный вдоль осей симмет-

рии 2-го порядка. Измеренная степень поляризации совпадает с вычисленной на основе модели  $M$ -центра Зейца. Степень поляризации  $R_1$ - и  $R_2$ -центров одинакова и значительно меньше вычисленной для элементарного осциллятора.  $R_1$ - и  $R_2$ -центры ориентированы вдоль осей симметрии 2-го порядка. Совпадение полос излучения и степени их поляризации для этих центров приписано переносу энергии между ними. Показано, что  $R_1$ - и  $R_2$ -полосы поглощения не обусловлены одним и тем же  $R_1$ -центром. Обнаружено сильное взаимодействие между  $F$ -,  $M$ - и  $R$ -центрами: возбуждение в  $F$ -полосе кристаллов, содержащих  $F$ -,  $M$ - и  $R$ -центры, дает только полосы излучения  $M$ - и  $R$ -центров; излучение  $M$ - и  $R$ -центров поляризовано, если возбуждение в  $F$ -полосе тоже поляризовано; при освещении в  $F$ -полосе поляризованным светом возникает дихроизм  $F$ -,  $M$ - и  $R$ -полос поглощения. Эти явления приписаны переносу энергии от возбужденного  $F$ -центра к  $M$ -, и  $R_1$ -центрам. Дихроизм  $F$ -центров приписан влиянию поля соседних  $M$ - и  $R$ -центров.

А. Хейнман

38761. Анизотропия центров окраски в щелочно-галогидных кристаллах. Дорн (Anisotropy of colour centres in alkali halides. Doorn C. Z. van), Philips Res. Repts, 1957, 12, № 4, 309—323 (англ.; рез. франц., нем.)

Если аддитивно окрашенные и быстро охлажд. до  $77^\circ K$  кристаллы  $KCl$  и  $NaCl$  освещать в  $F$ -полосе при  $20^\circ C$ , то образуются  $M$ - и  $R$ -центры. Облучение поляризованным светом в  $F$ -полосе при  $77^\circ K$  возбуждает неполяризованную люминесценцию  $F$ -центров ( $\lambda$  1  $\mu$  для  $KCl$  и 1,15  $\mu$  для  $NaCl$ ), поляризованную люминесценцию  $M$ -центров ( $\lambda$  1,06  $\mu$  для  $KCl$ ) и  $R$ -центров ( $\lambda$  1,24  $\mu$  для  $KCl$ ) и дихроизм в  $F$ - и  $M$ -полосах. Возбуждение в  $M$ -,  $R_1$ - и  $R_2$ -полосах также дает поляризованную люминесценцию  $M$ - и  $R$ -центров соответственно. Степень и направление поляризации зависят от типа центра и способа возбуждения. Сделаны выводы: 1)  $F$ -центр является изотропным центром с одним основным и трижды вырожденным возбужденным состоянием, что согласуется с обычной моделью  $F$ -центра; 2)  $M$ -центры представляют собой  $F_2$ -центры, ориентированные вдоль осей симметрии 2-го порядка. Они имеют одно основное и два возбужденных состояния; 3)  $R_1$ - и  $R_2$ -полосы поглощения обусловлены различными переходами в одном и том же центре окраски. Модели Зейца для  $M$ - и  $R$ -центров неправильны.

А. Хейнман

38762. О вспышке свечения в щелочно-галогидных фосфорах под действием инфракрасного света. Хелленурме П. А., Тр. Ин-та физ. и астрон. АН ЭССР, 1957, № 6, 132—148 (рез. англ.)

Изучена вспышка свечения под действием ИК-света в области  $0,7-1,6$   $\mu$  в ряде щелочно-галогидных фосфоров. Установлена связь между максимумами чувствительности к ИК-свету и возбужденным поглощением в этой области.

Резюме автора

38763. Комплексное исследование центров захвата в щелочно-галогидных кристаллофосфорах с двухвалентными примесями. Зантов Ф. Н., Карк В. Я., Тр. Ин-та физ. и астрон. АН ЭССР, 1957, № 6, 82—125 (рез. англ.)

Путем комплексного изучения спектров возбужденного поглощения, спектров стимуляции оптич. вспышки, термич. высвечивания, термич. обесцвечивания и термооптич. высвечивания исследовано влияние 2-валентных примесей  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  на инерционные характеристики щелочно-галогидных кристаллофосфоров на основе  $NaCl$ ,  $KCl$ ,  $KBr$ .

Резюме авторов

38764. Критическое замечание по поводу метода определения глубины уровней захвата электронов.



Хаке (Critical comment on a method for determining electron trap depths. Haake C. H.), J. Opt. Soc. America, 1957, 47, № 7, 649—652 (англ.)

Критический анализ предложенного Гарликом и Джибсоном метода определения глубины уровней захвата  $E$  в фосфорах (Garlick G. F. J., Gibson A. F., Proc. Phys. Soc., 1948, 60, 574) показывает, что наличие определенного распределения уровней по глубине вносит значительную ошибку в определение  $E$  и что этот метод дает заниженные значения  $E$ . Подстановка значений  $E$ , полученных по этому методу, в уравнение, описывающее характеристики пика термовысвечивания, дает частоты опустошения уровней, далекие от разумных значений. А. Хейнман

38765. Влияние ассоциации молекул антрацена в кристаллах нафталина на спектры люминесценции. Файдыш А. Н., Оптика и спектроскопия, 1957, 2, № 6, 811—814

Кристаллы нафталина (I) с примесью 0,01—0,5% антрацена (II) получены охлаждением расплавов I + II от 120—130° с различными скоростями. При концентрации II 0,01% спектр люминесценции (возбуждение  $\lambda$  365 м $\mu$ ) не зависит от скорости охлаждения образцов и от времени, прошедшего после их изготовления. Поэтому спектр приписан изолированным молекулам II и назван молекулярным. При больших концентрациях II в I (0,1—0,5%), превышающих концентрацию насыщения в I, положение полос люминесценции зависит от скорости охлаждения и изменяется со временем, что приписано ассоциации молекул II с образованием микрокристаллов. При медленном охлаждении образцов, содержащих 0,5% II, наблюдается только микрокристаллический спектр, так как при высокой концентрации основная часть молекул II ассоциирована в микрокристаллы. При возбуждении  $\lambda$  254—313 м $\mu$  свет поглощается в I, энергия возбуждения молекул I передается в основном изолированным молекулам II и наблюдается не только кристаллический, но и молекулярный спектр II. При быстром охлаждении образцов, содержащих 0,5% II, молекулы II «замораживаются» и спектр близок к молекулярному. При хранении образцов молекулы ассоциируются и спектр переходит в микрокристаллический. А. Хейнман

38766. Электронный спиновой резонанс  $F$ -центров в  $MgO$ . Подтверждение величины спина  $Mg^{25}$ . Уэрц, Аузинг, Уикс, Силсби (Electron spin resonance of  $F$  centers in magnesium oxide; confirmation of the spin of magnesium-25. Wertz John E., Auzins Peteris, Weeks R. A., Silsbee R. H.), Phys. Rev., 1957, 107, № 6, 1535—1537 (англ.)

Исследован электронный резонанс  $F$ -центров в монокристалле  $MgO$ . Наблюдается тонкая структура, обусловленная влиянием магнитных моментов ядер  $Mg^{25}$ . Расстояние между линиями тонкой структуры зависит от ориентации кристалла по отношению к магнитному полю. Число компонент тонкой структуры соответствует спину  $Mg^{25}$ , равному  $5/2$ , что согласуется с теорией ядерных оболочек. Центральная линия спектра соответствует  $g$ -фактору 2,0023 и обусловлена  $F$ -центрами, соседями которых являются ядра  $Mg^{24}$  и  $Mg^{26}$ . Обсуждается возможное распределение электронов при наличии  $F$ -центров.

Н. Померанцев

38767. Электролюминесценция полупроводящих алмазов. Вулф, Вудс (Electroluminescence of semiconducting diamonds. Wolfe R., Woods J.), Phys. Rev., 1957, 105, № 3, 921—922 (англ.)

См. РЖФиз, 1957, 31516.

38768. Вторичные пики волн яркости электролюминесценции. Хаке (Secondary waves of electro-

luminescence. Haake C. H.), J. Appl. Phys., 1957, 28, № 1, 117—123 (англ.)

Существование вторичных пиков волн яркости электролюминесценции объясняется поляризацией зарядов внутри кристалла фосфора. Изменение положения вторичных пиков относительно первичных при изменении частоты возбуждающего напряжения при т-ры  $T$  связывается автором с попаданием электронов в анодной области кристалла на уровни захвата и с зависимостью вероятности их высвобождения от т-ры. Основанное на этой модели математическое рассмотрение дает для смещения вторичных пиков при изменении частоты т-ры значения, наблюдаемые на опыте, и приводит к выводу, что момент  $t_0$  прохождения вторичного пика через максимум зависит только от величины  $\gamma = p/\omega$ . Это соотношение позволяет по экспериментальной зависимости  $T = f(\omega)$  при  $t_0 = \text{const}$  определить глубину уровней захвата  $E$ . Найденное таким образом значение  $E$  (0,31 эв) близко совпадает со значением, определенным из кривых термического высвечивания (0,29 эв). В. Широков

38769. Электролюминесценция под действием слабых полей в непроводящих кристаллах сульфид кадмия. Смит (Low-field electroluminescence in insulating crystals of cadmium sulfide. Smith Roland W.), Phys. Rev., 1957, 105, № 3, 900—904 (англ.)

При наложении слабых постоянных электрических полей на непроводящие кристаллы  $CdS$  наблюдается значительное возрастание их проводимости и одновременно возникает зеленая электролюминесценция, интенсивность которой пропорциональна величине тока через кристалл. Измеренное электрическое поле в той области кристалла, где возникает свечение, равно  $\sim 1000$  в/см. При т-ре жидкого  $N_2$  обнаруживаются 2 максимума электролюминесценции: один на границе поглощения, другой при 5180 А. Период затухания электролюминесценции после снятия электрического поля  $< 1$  мсек. В кристаллах, предварительно помещаемых в сильное постоянное поле, электролюминесценция может поддерживаться переменным или более слабым постоянным полем. По мнению автора, проводимость  $CdS$  возникает в результате введения электрического поля в изолятор свободных носителей — электронов с катода и дырок с анода; люминесценция же возникает при рекомбинации электронов и дырок, проникших в толщу кристалла. Эффективность преобразования электрической энергии в световую мала ввиду малой вероятности рекомбинации электронов и дырок. Р. Ф.

38770. Электропроводимость окислов ванадия, свинца и меди. Есин О. А., Зязев В. Л., Ж. неорганической химии, 1957, 2, № 9, 1998—2002

Зависимость электропроводности изученных окислов от т-ры исследована в широком интервале т-ры, охватывающем твердое и жидкое состояние (500—1200° для  $V_2O_5$ , 680—1030° для  $PbO$  и 700—1000° для  $CuO$ ). Кривые  $\kappa = f(t)$  при нагревании и охлаждении не совпадают, что приписано частичной диссоциации в случае  $V_2O_5$  и  $CuO$  и невоспроизводимости величины и расположения кристаллов в расплаве при нагревании и охлаждении в случае  $PbO$ . При плавлении  $\kappa$  резко возрастает лишь для  $PbO$ , что позволяет использовать метод измерения  $\kappa$  для оценки т-ры плавления  $PbO$ . Из сопоставления кривых  $\kappa = f(t)$  с литературными данными сделан вывод, что расплавленные  $V_2O_5$  и  $CuO$  являются полупроводниками, а  $PbO$  — электролитом. Оценены энергии активации носителей зарядов в расплавах  $V_2O_5$  (12,3 ккал/моль) и  $PbO$  (11,5 ккал/моль). А. Х.

38771. Изменения концентрации носителей в  $Si$ , вызванные термической обработкой. Мацукура

- Phys., 1957, 24, № 1, 1-10 (англ.).
38771. Яркостная характеристика фотоэлектронных умножителей. Мотт (On the transition to metallic conduction in semiconductors. Mott N. F.), Canad. J. Phys., 1956, 34, № 12A, 1356-1367. Discuss., 1367-1368 (англ.).
- Обсуждается вопрос о ходе электропроводности атомарной кристаллич. решетки при изменении межатомного расстояния  $a$ . При большом  $a$  как для 1-валентных, так и для 2-валентных атомов электропроводность при  $T = 0$  равна нулю, так как волновая функция системы вещественна и ток невозможен. Для обоих типов атомов предсказывается скачкообразный переход в состояние с металлич. проводимостью при определенном значении  $a$ . Для 2-валентных атомов вычисления, опирающиеся на зонные функции Блоха и локальные функции Ванниера, дают по существу одинаковые результаты; для 1-валентных металлов эти пути приводят к различным результатам, соответствующим различным физ. состояниям системы. Полученные данные применены к описанию проводимости в примесной зоне в полупроводниках. Показано, что концы, при которых наступает металлич. проводимость, не являются неожиданными, хотя при низких концах затруднительно понять проводимость в примесной зоне, если полупроводник не «компенсирован» (химически или вследствие присутствия дислокаций). Э. Рашба
38773. Электропроводность в локализованной модели. Подвижность электронов, захваченных дислокациями в Ge. Моримото, Буссэйрон кэнкю, 1957, 2, № 4, 512-527 (японск.).
38774. Исправление к статье: Блатт «Влияние точечных дефектов на электрические свойства меди. II. Термоэлектродвижущая сила» (Errata. Blatt F. J.), Phys. Rev., 1956, 103, № 6, 1905 (англ.). РЖХим, 1957, 7328.
38775. Минимум сопротивления и аномалия термоэлектродвижущей силы у одновалентных металлов. Касуя, Буссэйрон кэнкю, 1957, 2, № 4, 482-489 (японск.).
38776. Диэлектрическая постоянная и проводимость двойного сульфата гуанидина и алюминия при переключении тока. Праттон (Dielectric constant and conductivity of guanidine aluminium sulphate during switching. Prutton M.), Proc. Phys. Soc., 1957, B70, № 7, 702-703 (англ.).
38777. Диэлектрические свойства феррита магний-марганец. Питерс, Стэнли (The dielectric behaviour of magnesium manganese ferrite. Peters J., Standley K. J.), Proc. Phys. Soc., 1958, 71, № 1, 131-133 (англ.).
38778. Диэлектрические, упругие и пьезоэлектрические свойства монокристаллов бензофенона. Чумаков А. А., Сильвестрова И. М., Александров К. С., Кристаллография, 1957, 2, № 5, 707-709.
38779. Процессы диэлектрической релаксации в галогенидах Li, Na и K. Драйден, Микинс (Dielectric relaxation processes in lithium, sodium and potassium halides. Dryden J. S., Meakins R. J.), Disc. Faraday Soc., 1957, № 23, 39-49. Discuss., 72-84 (англ.).
38780. Диэлектрическая релаксация в твердых галогенидах водорода. Кол, Гавриляк (Dielectric relaxation in solid hydrogen halides. Cole Robert H., Havriliak Stephen, Jr), Disc. Faraday Soc., 1957, № 23, 31-38. Discuss., 72-84 (англ.).
38781. Диэлектрическая релаксация и электропроводность кристаллов льда. Гренихер, Жаккар, Шеррер, Штейнман (Dielectric relaxation and the electrical conductivity of ice crystals. Gränicher H., Jaccard C., Scherrer P., Steinmann A.), Disc. Faraday Soc., 1957, № 23, 50-62. Discuss., 72-84 (англ.).
38782. Диэлектрическая поляризация пирониобата кадмия и некоторых твердых растворов на его основе. Исупов В. А., Хомуцкий О. К., Ж. техн. физ., 1957, 27, № 12, 2704-2717.
- Изучена диэлектрич. поляризация поликристаллич. образцов пирониобата кадмия в слабых и сильных электрич. полях. Обнаружена аномальная зависимость диэлектрич. поляризации от напряженности поля при  $T$ -рах ниже точки Кюри. В слабых полях изучена диэлектрич. поляризация твердых  $p$ -ров на основе пирониобата кадмия, в которых ионы Cd в  $Cd_2Nb_2O_7$  частично замещаются на ионы Mg, Sr, Zn,  $(Na_{0.5}Bi_{0.5})$  и Na, а ионы Nb — на ионы V и Ti. У твердых  $p$ -ров ниобатов натрия и магния в пирониобате кадмия наблюдается «расщепление» максимума на кривой  $\epsilon = f(T)$ . Проведено изучение твердых  $p$ -ров ниобата натрия в пирониобате кадмия в сильных электрич. полях. Обнаружены аномальные зависимости полной и спонтанной поляризации и коэрцитивной силы от  $T$ -ры. Из резюме авторов
38783. О микроскопических теориях сегнетоэлектрических свойств титаната бария. Пасынков Р. Е., Изв. АН СССР, сер. физ., 1957, 21, № 3, 340-351.
38784. Особенности сегнетоэлектрических свойств кристаллов сегнетовой соли, подвергшихся радиоактивному облучению. Юрин В. А., Изв. АН СССР, Сер. физ., 1957, 21, № 3, 329-333.
38785. Сегнетоэлектрические свойства сульфата глицина. Торель, Пурель, Томассен (Propriétés ferroélectriques du sulfate de glycine. Taurel Lucienne, m-lle, Pourcel Eliane, m-lle, Thomassin Françoise), C. r. Acad. sci., 1958, 246, № 1, 70-72 (франц.).
38786. Сверхпроводимость урана. Хейн, Генри, Уолкотт (Superconductivity of uranium. Hein R. A., Henry W. E., Wolcott N. M.), Phys. Rev., 1957, 107, № 6, 1517-1520 (англ.).
- Обнаружена 100%-ная сверхпроводимость двух образцов чистого U: поликристаллического и состоящего из трех монокристаллич. зерен с  $T_k = 0,68 \pm 0,2^\circ K$  при охлаждении до  $T \sim 0,20 - 0,25^\circ K$ . Сделан вывод, что размер кристаллитов мало влияет на сверхпроводящие свойства U. Р. Ченцов
38787. Электрические и магнитные свойства графита. Херинг, Уоллес (The electric and magnetic properties of graphite. Haering R. R., Wallace P. R.), Phys. and Chem. Solids, 1957, 3, № 3-4, 253-274 (англ.).
38788. Парамагнитная восприимчивость  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  в интервале температур от 290 до  $1,52^\circ K$ . Хасэда, Канда (Paramagnetic susceptibility of  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  between  $290^\circ K - 1,52^\circ K$ . Haseda Taichiro, Kanda Eizo), J. Phys. Soc. Japan, 1957, 12, № 9, 1051 (англ.).
- Измерена мол. парамагнитная восприимчивость  $\chi_m$   $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  в области  $T$ -р 290— $1,52^\circ K$ . Построены графики зависимости  $1/\chi_m$  от  $T$ -ры во всей указанной области и зависимости  $\chi_m$  от  $T$ -ры вблизи абс. нуля. Найден, что переход в антиферромагнитное состояние происходит при  $\sim 3^\circ K$ . Такое высокое значение  $T$ -ры перехода не согласуется с предположением о том, что каждый ион  $Co^{2+}$  в  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  окружен октаэдром из шести молекул воды, как это наблюдается, напр., в квасцах или солях Туттона. Авторы высказывают мысль о том, что наиболее вероятная структура  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  такова, что каждый ион  $Co^{2+}$  окружен



четырьмя молекулами воды, образующими квадрат, а 2 атома Cl расположены на оси, перпендикулярной к плоскости этого квадрата и проходящей через его середину. Получающиеся таким образом октаэды непосредственно примыкают друг к другу и не разделены между собой другими атомами или молекулами.

А. Пахомов

**38789.** Магнитные восприимчивости лантана, церия, празеодима, неодима и самария в интервале от 1,5 до 300° К. Лок (The magnetic susceptibilities of lanthanum, cerium, praseodymium, neodymium and samarium, from 1,5° K to 300° K. Lock J. M.), Proc. Phys. Soc., 1957, B70, № 6, 566—576 (англ.)

Измерены магнитные восприимчивости La, Ce, Pr, Nd и Sm в области т-р 1,5—300° К. Найдено, что низкотемпературные аномалии находятся в соответствии с последними измерениями уд. теплоемкости Ce, Nd и Sm при 12,5; 7,5 и 14,8° К соответственно и высказано предположение, что эти металлы становятся антиферромагнитными ниже этих т-р. При более высоких т-рах восприимчивости Ce и Pr подчиняются закону Кюри-Вейсса с эффективными атомными моментами 2,51 и 3,56  $\mu_B$  соответственно. Восприимчивость Nd подчиняется закону  $\chi = C/(T - \Theta) + K$ , причем эффективный атомный момент равен 3,3  $\mu_B$ . Найденные значения моментов находятся в согласии с величинами, ожидаемыми для 3-зарядных ионов соответствующих элементов, если принять существование расщепления-саундерсовской связи между орбитальным и спиновым моментами 4 f-электронов.

Резюме автора

**38790.** Термические и магнитные свойства этилсульфата ytterbia между 20 и 1° К. Кук, Мак-Ким, Мейер, Вулф (The thermal and magnetic properties of ytterbium ethyl sulphate between 20° K and 1° K. Cooke A. H., McKim F. R., Meyer H., Wolf W. P.), Philos. Mag., 1957, 2, № 19, 928—935 (англ.)

Измерена восприимчивость  $\chi$  монокристалла  $Yb(C_2H_5SO_4)_3 \cdot 9H_2O$  между 20 и 1° К ниже 4° К справедливы соотношения  $\chi_{\parallel} = 1,08/T$  и  $\chi_{\perp} = 0,061$  на 1 моль. Магнитная теплоемкость измерена релаксационным методом для пяти т-р между 3 и 1° К. Результаты, получаемые из соотношения  $CT^2/R = 4,34 \cdot 10^{-4}$ , находятся в согласии с расчетами, основанными только на диполь-дипольном и сверхтонком взаимодействии. Измерено время спин-решеточной релаксации  $\tau$ . При 3° К  $\tau \approx 5 \cdot 10^{-4}$  сек и сильно зависит от т-ры. Результаты измерений восприимчивости при т-рах выше 4° К указывают на заселенность возбужденных состояний, отстоящих от основного не менее чем на 57° К.

Резюме авторов

**38791.** Наблюдение магнитного перехода в гематите при -15°. Хей (Observations on the magnetic transition in hematite at -15° C. Haigh G.), Philos. Mag., 1957, 2, № 19, 877—890 (англ.)

Исследовано магнитное поведение гематита  $\alpha-Fe_2O_3$  (I) в области т-ры антиферромагнитного перехода (-15°). Показано, что магнитные свойства I могут быть приписаны двум компонентам ферромагнетизма: зависящей и независимой от антиферромагнитного перехода. Магнитные свойства этих двух компонент были определены сначала путем измерений с аstatic. магнетометром и затем прямым измерением при -75°.

Из резюме автора

**38792.** Магнитное исследование превращения при 161°  $CsNO_3(C_{2v})$  в  $CsNO_3(O_h)$ . Чини, Кокки (Indagine magnetica sulla trasformazione:  $CsNO_3(C_{2v})$  161° C  $CsNO_3(O_h)$ . Cini Renato, Cocchi Marco), Ricerca scient., 1957, 27, № 7, 2187—2188 (итал.)

Исчезновение при нагревании до 163° пирозлектрических свойств монокристаллов  $CsNO_3$  (I) и магнитной анизотропии порошкообразного I свидетельствуют, что устойчивая при повышенных т-рах модификация I принадлежит к центросимметрич. виду куб. сингонии. Б. Канлан

**38793.** О влиянии адсорбции на равновесную форму и работу образования кристаллических зародышей на подкладках. Кандиларов (За влияние на адсорбцията върху равновесната форма и работата за образуване на кристални зародиши върху подложки. Кандиларов Б. Д.), Изв. Бълг. АН. Отд. физ.-матем. и техн. н. Сер. физ., 1957, 6, 281—300 (болг.; рез. русск., нем.)

Рассматривается влияние адсорбции на равновесную форму кристалла и на работу образования кристаллич. зародышей на твердой, бесструктурной подкладке при предположении, что последняя не адсорбирует. Указывается на аналогию между влиянием подкладки и влиянием адсорбции примеси на равновесную форму кристалла. Доказывается, что средняя работа отрыва для некоторых граней, при достаточно сильной связи между кристаллом и подкладкой, не зависит от адсорбции. Дается новый вывод (по методу Странского и Каишева) выведенных ранее (РЖХим, 1955, 54542) выражений для работы образования квадратного и куб. зародышей при наличии адсорбции, но без подкладки. Влияние адсорбции при кристаллизации на подкладках учитывается с помощью величины  $W_i$ , определенной как средняя работа адсорбирования, отнесенная к площади, соответствующей одному строительному элементу  $i$ -й грани кристалла. Часть затронутых вопросов рассматривается с точки зрения термодинамики. Е. Славнова

**38794.** Некоторые случаи влияния адсорбции при кристаллизации на подкладках. Влияние адсорбции на направленную кристаллизацию (эпитаксию). Близнаков (Някои случаи за влияние на адсорбцията при кристаллизацията върху подложки. Влияние на адсорбцията и разтворителя върху ориентация кристаллизация (епитаксия). Близнаков Г.), Изв. Бълг. АН. Отд. физ.-матем. и техн. н. Сер. физ., 1957, 6, 301—316 (болг.; рез. русск., нем.)

Рассмотрено влияние адсорбции примесей и подкладки на энергию образования кристаллич. зародышей. Для образования квадратного кристаллич. зародыша на куб. грани собственного кристалла при адсорбции получено ур-ние  $A_2 = (\psi - 2w)^2/kTS$ , где  $\psi$  — работа разрыва связи между двумя частицами первыми соседями в решетке;  $w$  — средняя работа десорбции — дополнительная работа, необходимая для преодоления адсорбционных сил и отнесенная к одному адсорбционному центру (площадь под одной строительной частицей);  $S$  — пересыщение:  $S = \ln p/p_{\infty}$ . Для образования квадратного зародыша на инородной подкладке без адсорбции получено:  $A_2^n = A_2^0(kTS/\psi_n - \psi + kTS)$ , где  $A_2^0$  — работа образования двумерного зародыша на куб. грани при том же пересыщении и т-ре;  $\psi_n$  — работа отрыва одной частицы от подкладки. Для образования квадратного зародыша на инородной подкладке при адсорбции получено:  $A_2^{na} = A_2^0(kTS/\psi_n - \psi - \Delta w + kTS)(1 - 2w/\psi)$ , где  $\Delta w$  — разность адсорбционных работ примеси на зародыше и на подкладке. Для образования куб. зародыша на инородной подкладке при адсорбции получено:  $A_3^{na} = 4(\psi - 2w/kTS)^2(\psi - \psi_n - \Delta w)$ . На основании работ Данкова (Труды II конференции по вопросам коррозии, 1940, 2, 408, 1943) выво-

дится критерий ориентации:  $\Delta a$  (макс.) =  $2[(\psi - \psi_n - \Delta\bar{w})/(C_{11} + C_{12})a]^{1/2} [1 + (\psi_n - \psi + \Delta\bar{w} - \epsilon)/kTS]$ . Когда  $\Delta a$  (макс.) больше данной разности параметров срачивающихся элементарных комплексов  $\Delta a$ , срачивание направлено. Дана зависимость  $\Delta a$  (макс.) =  $f(\Delta\bar{w})$  при различных значениях отношений  $\psi_n/\psi$ . При слабом взаимодействии между подкладкой и отлагающимся кристаллом ( $\psi_n/\psi_e$  мало) адсорбция способствует эпитаксии и затрудняет эпитаксию, когда взаимодействие частиц кристалла и подкладки близко к взаимодействию частиц кристалла между собой. Е. Славнова

38795. К теории ограниченного кристалла типа NaCl. Конусов В. Ф., Ж. физ. химии, 1957, 31, № 11, 2469—2476 (рез. англ.)

В результате исследования уровней равновесия ограниченного ионного кристалла NaCl получено, что величина и форма электронной ячейки кристалла зависят от его размеров. Полученная зависимость постоянной решетки для случая кристалла в форме куба от его размеров полностью подтверждает представления (РЖХим, 1956, 9488) о поверхностном натяжении. При вычислении поверхностной энергии ограниченного кристалла учет зависимости постоянной решетки от размеров кристалла приводит к пренебрежимо малым поправкам.

Резюме автора

38796. Связь между теоретически возможными винтовыми дислокациями и известными политипами карбида кремния. Митчелл (A correlation between theoretical screw dislocations and the known polytypes of silicon carbide. Mitchell Richard S.), Z. Kristallogr., 1957, 109, № 1, 1—28 (англ.; рез. нем.) Исследуется возможность установления генетической связи известных структурных политипов SiC с винтовыми дислокациями в его кристаллах. Теор. рассмотрены возможные дислокации в структурах SiC типа 6H, 4H, 15R и показана возможность возникновения структурных серий типа (33...33), (33...34), (33...32), типа (22...22), (22...23), (22...21), типа (23...23), (23...33), (23...22) соответственно. Дан обзор известных политипов SiC и установлена полная корреляция их с теор. возможными структурными политипами, которые могут возникнуть в результате спирального роста кристаллов, содержащих винтовые дислокации.

Н. Глики

38797. Выращивание монокристаллов двузамещенного фосфата алюминия. Кунисаки, Kōrō катаку дзасси. J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 8, 987—991 (японск.)

38798. Ориентированная кристаллизация  $KMnO_4$  и  $KClO_4$  на барите. Франк-Каменецкий В. А., Кристаллография, 1957, 2, № 5, 713—715

Ориентированная кристаллизация  $KMnO_4$  и  $KClO_4$  проводилась на плоскости спайности (001) барита из капли испаряющегося р-ра. Полученные сростания изучались под поляризационным микроскопом и бинокулярном; установлены законы ориентировки в сростках и статистика их проявления, которая подсчитана на 724 кристаллах. Установлено, что для  $KClO_4$  ориентированных кристаллов 96,7%, а для  $KMnO_4$  81,5%. Показано, что данная закономерность связана со степенью соизмеримости параметров у сростающихся кристаллов (изменение расстояния вдоль ребра [100] у сростающихся кристаллов). В. Франк-Каменецкий

38799. Приготовление монокристаллов ферритов. Кусима, Аманума, Танака (Kushima I., Amanuma T., Tanaka K.), Киндзюку буцүри, Metal Phys., 1957, 3, № 3, 115 (японск.)

38800. Температурная зависимость форм кристаллов льда. Бигг, Маклин (The temperature dependence of ice crystal forms. Bigg E. K., Macklin

W. C.), Bull. Observ. Puy-de-Dôme, 1957, № 3, 71—74 (англ.; рез. франц.)

Предложен простой метод изучения условий образования пластинчатых и игольчатых кристаллов льда в холодильной облачной камере. Наблюдается рост кристалла льда, упавшего из облачной камеры на поверхность сильно переохлажденной воды; для замедления скорости кристаллизации в воде растворяется сахар. Предполагается, что пластинчатый кристалл разрастается на поверхности воды в шестиугольник, а игольчатый или столбчатый кристалл — в прямоугольник. Показано, что процентное содержание прямоугольных форм является функцией  $t$ -ры и максимум соответствует  $-7,5^\circ$ . Отмечается, что форма кристаллов льда, образующихся в облачной камере, не зависит ни от характера ядер AgI, ни от  $t$ -ры холодного стержня, вызывающего кристаллизацию. Н. Глики

38801. О морфологии кристаллов красной кровяной соли. Спатко (Про кристалломорфологию червонної кров'яної солі. Спатко Ю. М.), Студ. наук. праці Київськ. ун-ту, 1956, зб. 19, 19—25 (укр.)

38802. Влияние концентрации раствора на облик кристаллов стеариновой кислоты. Арутюнова Л. В., Сакартвелос политехникури институти. Шромейб, Тр. Груз. политехн. ин-та, 1957, № 6, (54), 37—46 (рез. груз.)

Исследовано влияние конц-ий на габитус кристаллов стеариновой к-ты (I) в системах: I — олеиновая к-та, I —  $C_2H_5OH$ , I — бензол в интервале конц-ий 0—100% I. С повышением конц-ии I форма кристаллов менялась от изометрической до игольчатой, переходя, наконец, в ветвистые образования, характерные для I. При низких конц-иях I на габитус кристаллов влияла природа р-рителя.

Из резюме автора

38803. Спиральные фигуры травления на кремнии. Джонстон, Ли, Кнудсон (Spiral etch pits in silicon. Johnston T. L., Li C. H., Knudson C. I.), J. Appl. Phys., 1957, 28, № 6, 746 (англ.)

Изучались фигуры травления на гранях (111) и (110) монокристаллов Si  $n$ -типа. В результате травления появлялись фигуры двух типов: крупные, глубокие, видимые простым глазом и весьма мелкие. Предполагается, что крупные фигуры травления связаны с краевыми дислокациями. Мелкие фигуры травления со спиральными террасами на грани (110) имеют эллиптич., а на (111) — треугольную форму. При разрезании кристаллов на 2 части параллельно (110) или под  $\angle 45^\circ$  к [100] крупные фигуры можно заметить на обеих поверхностях среза, даже если пользоваться пилкой с толщиной лезвия 0,9 мм. Отмечается, что характер расположения мелких фигур травления на поверхностях среза и противоположность знаков закручивания спиралей соответствующих пар фигур показывает, что они связаны с винтовыми дислокациями.

Е. Понятовский

38804. Случай образования дислокаций в германии.

Жидков, Хоменко (Випадок виникнення дислокацій в германії. Жидков В. А., Хоменко Л. О.), Укр. фіз. ж., 1957, 2, № 2, додаток, 65—67 (укр.)

38805. Монокристаллы германия. Уэда (Ueda Hiroshi), Хитати хёрон, Mag. Electr. and Mech. Engrs, 1957, 39, № 5, 595—600 (японск.)

38806. Расположение атомов и связь между ними при двойниковании в графите. Платт (Atomic arrangements and bonding across a twinning plane in graphite. Platt John R.), Z. Kristallogr., 1957, 109, № 3, 226—230 (англ.; рез. нем.)

Предлагается схема связей между атомами при двойниковании в графите. Оценен порядок величины энергии напряжения и энергии активации при сдвиге плоскости двойникования.

Резюме автора



38807. Об астеризме в корунде, розовом кварце и альмандине и об ирризации в бериле. Эплер (Notes on asterism in corundum, rose quartz and almandine garnet and chatoyancy in beryl. Epler W. F.), J. Gemmology, 1958, 6, № 5, 195—212 (англ.)

38808. Обработка монокристаллов антрацена. Уйхейш (Az antracén egykristályok megmunkálása. Ujhelyi Sándor), Magyar fiz. folyóirat, 1957, 5, № 1, 71—72 (венг.)

Описан метод разрезания кристаллов антрацена (обычно очень хрупких) на пластины с помощью нити, пропитанной толуолом (резание достигается в результате растворения антрацена), на установке, которая предусматривает механич. передвижение нити и кристалла. Для полировки пластины приклеиваются к диску из плексигласа р-ром желатины и через 8—12 час. полируются шелковой тканью, прикрепленной к стеклянной пластинке и смоченной толуолом.

И. Криштофори  
38809. О двух предельных точечных группах симметрии поликристаллических фотоэлектретов. Желудев И. С., Фридкин В. М., Кристаллография, 1957, 2, № 5, 705—706

Описано получение неполярной фотоэлектретной текстуры, принадлежащей к группе симметрии  $m \cdot \infty : m$ . См. также РЖФиз, 1957, 20293. О. Г.

38810. Сажа. Часть I. Определение, структура, физические свойства. Лейхт (Der Ruß. I. Teil: Definition, Struktur und physikalische Eigenschaften. Leicht Kurt), Chemiker-Ztg, 1957, 81, № 22, 745—748 (нем.)

Обзор. Библ. 18 назв.

38811 К. Кристаллохимия и кристаллофизика металлических материалов. Изд. 3-е, перераб. Франц (Kristallchemie und Kristallphysik metallischer Werkstoffe. 3. umgearb. Aufl. Halla. Franz. Leipzig, Barth, 1957, XVI, 737 S., ill., 52. DM) (нем.)

См. также: Рентгеногр. исслед. 39145, 42116, 42120. Электронномикроскопич. исслед. 38990, 39005; 14637Бх, 42115Бх. Магнитный резонанс 38660. Фазовые превращения 38890, 38893, 38895, 39146. Термодинамика 38846, 38851, 38853—38855, 38859, 38860. Магнитные св-ва 38667, 39175. Спектры и др. оптич. св-ва 38638, 38644. Рост 38891, 38892, 39049, 39050. Природа хим. связи 42123. Приборы и оборудование 39451—39453, 40337

## ЖИДКОСТИ. АМОРФНЫЕ ТЕЛА. ГАЗЫ

Редактор А. Б. Алмазов

38812. Явления переноса в плотном газе жестких сфер. Дакер (Transport phenomena in a dense gas of rigid spheres. Dahler John S.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 6, 1428—1429 (англ.)

Показывается эквивалентность результатов двух работ (РЖХим, 1956, 295; 1957, 68296), посвященных переносу энергии и импульса в жидкостях и газах, связанному с межмолекулярным взаимодействием.

В. Цукерман  
38813. Метод постоянного давления для определения  $p-v-T$  данных для газов. Лафт (Constant pressure method for determining  $P-V-T$  relations of gases. Luft Ludwig), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 12, 2035—2039 (англ.)

Исследуемый газ находится в сосуде, помещенном внутри сосуда давления, и отделен от среды жидкостью, напр., расплавленной смесью нитратов и нитритов. Давление и т-ра сосуда поддерживаются постоянными. Отмеренные кол-ва газа впускаются во внутренний сосуд, причем жидкость поднимается в

центральной трубе, сообщаемой с сосудом давления. Изменение уровня жидкости измеряется с помощью дифференциального манометра и из него вычисляется объем поданной массы газа при заданных давлении и т-ре. Этот метод проверен на модельной установке. Полученные значения плотности  $N_2$  при 300° и давл. < 100 атм расходятся с табличными в среднем на 1%. Автор считает, что ошибку измерений можно снизить до 0,1%.

38814. Изучение времен релаксации ядерных магнитных моментов благородных газов. Штауб (Etude sur le temps de relaxation nucléaire dans les gaz nobles. Staub H.-H.), Colloq. A. H. P. E. R. E. mars 1956. Inst. Phys. Univ. Genève, 1956, 148—151 (франц.)

Рассматривается теория, изложенная ранее (РЖФиз, 1957, 9566).

38815. Метод измерения теплопроводности до температур 1100° С. Шефер, Рейтер (Eine Meßmethode für die Ermittlung des Wärmeleitvermögens bei 1100° C. Schäfer K., Reiter F. W.), Z. Elektrochem., 1957, 61, № 9, 1230—1235 (нем.)

Исследуемый газ помещался в вертикальную трубку, обогреваемую спиралью. Распределение т-ры вдоль трубки контролировалось термометрами. Влияние конвекции учитывалось экстраполяцией результатов к  $p = 0$ . Измеренные теплопроводности Ar (250 и 500 мм рт. ст.), Kr (250 и 500 мм рт. ст.) близки к рассчитанным на основе потенциала 12—6 Леннарда-Джонса и не зависят от давления. Теплопроводность  $N_2$  (250; 500 и 750 мм рт. ст.) при т-рах выше 500° несколько зависит от давления в связи с диссоциацией молекул.

В. Цукерман  
38816. Об уравнении состояния пара при высоких температурах. Сугивара, Сато (On the equation of state of high temperature steam. Sugawara Suga o, Sato Takashi), Proc. 6th Japan Nat. Congr. Appl. Mech., 1956, Tokyo, 1957, 411—414 (англ.)

Ур-ние состояния водяного пара авторы записывают в виде  $Z = 1 + Bv + Cv^2 + \dots$ , где  $v$  — уд. вес. в  $kg/m^3$  и  $B, C, \dots$  — вириальные коэф. В результате анализа эксперим. данных получено  $B = 0.0025789 - 0.045508 \times \times (100/T) + 0.25805 (100/T)^2 - 1.7696 \cdot (100/T)^3$ ,  $C = -1.5341 \cdot 10^{-6} + 1.3736 \cdot 10^{-3} (100/T)^2 - 0.017753 \times \times (100/T)^3 + 0.07474 (100/T)^4$ . Расчет на основе потенциала Штокмайера дает некоторое отличие от приведенных выше вириальных коэф. Приводятся разложения по степеням  $T$  теплоемкости при постоянном давлении, энтальпии и энтропии.

В. Цукерман  
38817. Теплопроводность азота при высоких температурах и давлениях. Жоаннен, Водар (Thermal conductivity of nitrogen at high temperatures and pressures. Johannin P., Vodar B.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 12, 2040—2041 (англ.)

Измерения произведены методом двух коаксиальных цилиндров, находящихся в сосуде давления с внутренним обогревом. Несмотря на увеличение конвекции под давление в  $10^5$ — $10^6$  раз, была достигнута равномерная т-ра с помощью экранов, дополнительных нагревательных спиралей, заполнения свободного пространства теплоизолирующим в-вом и уменьшения расстояния между цилиндрами до 0,2 мм. Постоянство и равномерность т-ры составляли 0,01° при 400° и 0,05° при 700°. Предельное давление в установке 1600 атм. Приведены результаты измерений при 75, 125, 200 и 300° до 1300 атм, согласующиеся с литературными данными.

А. Лихтер  
38818. Химия сжиженных газов. 5. Симо, Коапу гасу кёкайси, J. Soc. High Pressure Gas Ind., 1957, 21, № 7, 282—285 (японск.)

Обзор. Часть 4 см. РЖХим, 1958, 27797.

38819. Ячеичная теория классической жидкости. Фазовый переход между газом, жидкостью и твердым телом. Части I, II. Морита (Cell theory of classical liquid. Phase transition between gas, liquid and solid. Parts I and II. Morita Tohru, J. Phys. Soc. Japan, 1957, 12, № 11, 1195—1203 (англ.))

В ячеичной теории жидкости принимается, что молекулы в какой-то степени локализованы вблизи центров ячеек. Аналогичная модель может быть использована для расчета свойств твердого тела. Учитывая корреляцию положений молекул в соседних ячейках в приближении Бете, автор показывает возможность фазовых переходов между газом, жидкостью и твердым телом. При этом в случае газа и жидкости первое приближение функции радиального распределения  $\rho(r)$  постоянно по всему объему системы, а для твердого тела  $\rho(r)$  локализована вблизи центров ячеек. Колич. оценки крит. точки, фазовой диаграммы и 2-го вирального коэф. дают очень грубое приближение, если пользоваться потенциалом 12—6 Леннарда-Джонса. В иллюстративных целях рассмотрен плоский решетчатый газ. Часть работы опубликована ранее (РЖХим, 1957, 76529). В. Цукерман

38820. Межмолекулярные взаимодействия при высоких плотностях. Джансен (Molecular interactions at high densities. Jansen Laurens), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 12, 2034 (англ.)

Отмечается, что строгий учет межмолекулярных взаимодействий не может быть произведен методом межмолекулярных потенциалов, представленных функциями расстояний между центрами молекул. В особенности это относится к случаям сравнительно высоких плотностей, когда существенно перераспределение электронной плотности в молекуле, вызываемое близко расположенными молекулами. Предположение о взаимодействии молекул как о взаимодействии двух центров эквивалентно предположению о  $\delta$ -образном распределении заряда внутри атома или молекулы. Задачу о движении молекулы в в-ве высокой плотности следует решать как задачу многих тел, причем первым приближением могло бы быть представление о движении молекулы в самосогласованном поле других молекул. В. Цукерман

38821. Стехиометрическое исследование жидкого состояния. IV. Вязкость ассоциированных жидкостей. Тюдзё (Stoichiometric investigations of the liquid state. IV. Viscosity of associated liquid. Tuzuo Kiyoshi), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, 30, № 7, 782—789 (англ.)

Подставляя в ф-лу Эйринга для вязкости:  $\eta = (hN/V) \exp(\Delta F^*/RT)$  ( $\Delta F^*$  — стандартная свободная энергия активации на 1 моль) термодинамич. соотношение:  $\Delta F^* = \Delta H^* - T\Delta S^*$ , автор получает выражение:  $\eta = A \exp(E/RT)$ , где величина  $A$  связана экспоненциально с энтропией активации и слабо зависит от т-ры. По литературным данным составлены таблицы  $E$ ,  $A$  и диэлектрич. проницаемостей некоторых насыщ. жирных к-т, насыщ. алифатич. спиртов и других жидкостей. Предлагается ассоциированные жидкости делить на жидкости 1-го и 2-го рода в зависимости от того, не зависит или зависит соответственно  $E$  от т-ры. Для жидкостей 1-го рода ассоциацию каждого вида (напр. дипольную) можно представить себе не связанной с ассоциацией, обусловленной сильной водородной связью, в отличие от жидкостей 2-го рода, для которых такое разделение невозможно и водородные связи разрываются в процессе вязкого течения. Обсуждается влияние разветвлений, полярных групп и колец на вязкое течение неассоциированных жидкостей. Найдено, что энтропия активации вязкости неассоциированных жидкостей за некоторыми

исключениями постоянная и равна —2,9 ед. Эйринга на 1 моль. Описан метод расчета степени ассоциации жидкостей 1-го рода по энергии и энтропии активации. Часть III см. РЖХим, 1956, 3300. В. Цукерман

38822. Сжимаемость некоторых жидкостей при высоких давлениях. Переверткин С. М., Храповицкий Ю. С., Циклис Д. С., Тр. Гос. н.-и. и проектн. ин-та азотн. пром-сти, 1957, вып. 7, 26—32

Описанным ранее методом (Лебедева Е. С. Диссертация, ГИАП, Москва, 1948) найдено, что при 25° и до 5000 кг/см<sup>2</sup> относительное сжатие  $K = (V_0 - V)/V_0$  для перечисленных ниже жидкостей описывается уравнениями ( $P$  — давление в кг/см<sup>2</sup>): этилполисилоксан 3  $K = 0,2326 \lg [(1300 + P)/1300]$ , этилполисилоксан 2  $K = 0,2464 \lg [(1500 + P)/1500]$ , этилполисилоксан 1  $K = 0,3040 \lg [(2400 + P)/2400]$ , бензин Б-70  $K = 0,2902 \lg [(1300 + P)/1300]$ , керосин Т = 2  $K = 0,2418 \lg [(1300 + P)/1300]$ , этиловый спирт  $K = 0,2188 \lg [(1000 + P)/1000]$ . В. Цукерман

38823. Измерение скорости ультразвуковых волн в жидком гелии. Иттербек, Форрес, Тейрлинк (Measurements on the velocity of ultrasonic waves in liquid helium. Itterbeek A. van, Forrez G., Teirlinck M.), Physica, 1957, 23, № 10, 905—906 (англ.)

Установка более мощного насоса (Edwards Booster) для откачки гелиевых паров позволила распространить измерения скорости  $W$  распространения ультразвука на низкие т-ры. Выполнены измерения  $W$  при  $T = 0,985^\circ \text{K}$  на частотах  $\nu = 226, 523, 800$  и  $1455 \text{ кгц}$ .  $W$  оказалась не зависящей от  $\nu$  (в пределах  $\pm 0,04\%$ ). Проверено, что амплитуда колебаний не влияет на измеренную  $W$ . Установлено влияние на  $W$  импеданса кристалла пьезокварца. Сравнение  $W$  при  $0,985^\circ \text{K}$  ( $237,66 \text{ м/сек}$ ) с прежним значением  $W$  при  $1,08^\circ \text{K}$  ( $237,67 \text{ м/сек}$ ) показывает, что  $W$  при этих т-рах, по видимому, не зависит от  $T$ . Р. Ченцов

38824. Поверхностное натяжение жидкого  $\text{He}^3$ . Трикха, Рустги (The surface tension of liquid  $\text{He}^3$ . Trikha S. K., Rustgi O. P.), Progr. Theoret. Phys., 1957, 17, № 2, 303—304 (англ.)

С целью уточнения того, в какой мере модель идеального ферми-газа (ИФГ) отражает реальные свойства жидкого  $\text{He}^3$ , проводится сравнение теоретич. и эксперим. данных о поверхностном натяжении  $\sigma$   $\text{He}^3$ . Упрощая выражение для  $\sigma$  ИФГ, полученное Котари и Аулуком (Kothari D. S., Auluck F. C., Nature, 1947, 159, 204), авторы получают соотношение  $\sigma = 2,35 \rho^{1/2}$  (CGS), где  $\rho$  — плотность жидкого  $\text{He}^3$ . Сравнение значений  $\sigma$  (теор.), вычисленных по этой ф-ле, с использованием данных о  $\rho$  (РЖХим, 1956, 35268), с эксперим. значениями  $\sigma$  (эксп.) (РЖХим, 1956, 6526) показывает, что хотя модель ИФГ дает правильный порядок величины  $\sigma$ , колич. согласие в области т-р  $10,9$ — $3,2^\circ \text{K}$  не является удовлетворительным, особенно для температурной зависимости  $\sigma$ . Напр.  $d\sigma(\text{эксп.})/dT$  при  $T \approx 2,3^\circ \text{K}$  (где  $\sigma(\text{эксп.}) - \sigma(\text{теор.})$  превосходит  $d\sigma(\text{теор.})/dT$  более, чем в 5 раз. Авторы приходят к заключению, что влияние сил взаимодействия молекул делает модель ИФГ непригодной для описания жидкого  $\text{He}^3$ . Одновременно отмечается хорошее совпадение с экспериментом значений  $\sigma$ , которые дает «термодинамич. теория» Поллара (Pollara L. Z., J. Phys. Chem., 1942, 46, 1163). Р. Ченцов

38825. Рассеяние рентгеновских лучей стеклами под малыми углами. Брумбергер, Дебай (Low-angle scattering of X-rays by glasses. Brumberger H., Debye P.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 12, 1623—1624 (англ.)

Пористые и непористые стекла «вайкор» и «пайрекс» исследовались с помощью  $\text{Cu} = K_\alpha$ -излучения.



Интенсивность излучения как функция угла рассеяния связана с отклонением плотности электронов от средней соотношением:  $i = 4\pi <\eta^2>_{\text{ср}} V \int_0^\infty r^2 \times \gamma(r) \sin(kr)/kr dr$ , где  $V$  — объем,  $r$  — расстояние между двумя рассеивающими центрами,  $k = 2\pi/\lambda$ , во втором приближении  $\gamma(r) = f \exp(-r/a_1) + (1-f) \exp(-r^2/a_2^2)$ ,  $f$  — функция, определенным образом связанная с функциями корреляции. Параметры корреляции  $a_1$  и  $a_2$  для различных исследованных образцов колеблются в зависимости от тепловой обработки от 17 до 136 А. Флуктуации плотности в пористых стеклах связаны в основном с пористостью, а в непористых — с напряжениями. В. Цукерман

**38826. Эффект облучения боросиликатных стекол. Гросс** (Irradiation effects in borosilicate glass. Gross Bernard), Phys. Rev., 1957, 107, № 2, 368—373 (англ.)

Стекло Corning 7070 облучалось электронами с энергией 2 Мэв. Заряд, полученный единицей поверхности, равен  $7,6 \cdot 10^{-6}$  к/см<sup>2</sup>. Через месяц после облучения начинались измерения спада заряда. Показано, что образуются заряды двух типов: отрицательный — за счет захваченных электронов — и компенсирующий его положительный заряд, сохраняющийся в течение нескольких месяцев. Максимум отрицательного заряда лежит на глубине  $\sim 0,4$  см под поверхностью. Положительно заряженный слой прилегает к необлученной поверхности. Имеет место насыщение заряда. Распределение зарядов в пространстве стабильно при комнатной т-ре. С повышением т-ры появляются токи. Боросиликатное стекло, облученное  $\gamma$ -лучами, не давало различий в величине электропроводности до и после облучения. О. Молчанова

См. также: Термодинамика 38571, 38843, 38844, 38849. Межмол. взаимодействие 38670, 38671, 38673—38678, 38680. Строение и физ. характеристики 38594, 38732, 38856

## РАДИОХИМИЯ. ИЗОТОПЫ

Редакторы В. И. Левин, В. В. Лосев, Г. А. Соколик

**38827. Система естественных изотопов. Пономарев В. В.**, Ж. физ. химии, 1957, 31, № 11, 2591—2593

Предлагается таблица, систематизирующая изотопы природных и трансурановых элементов. Э. Чудинов

**38828. Определение возраста по природной радиоактивности углерода. Врис** (Toepassing en meting van de natuurlijke radioactiviteit van koolstof. Vries H. I. de), Nederl. tijdschr. natuurkunde, 1957, 23, № 11, 277—292 (гол.)

**38829. К теории распределения примеси электролита между раствором соли и кристаллами другого электролита. Чуйко В. Т.**, Ж. неорганической химии, 1957, 2, № 9, 2264—2269

Согласно представлениям автора, распределение микрокомпонента при сокристаллизации регулируется не возникновением смешанных кристаллов, а ионообменным процессом. По мнению автора, при логарифмич. распределении микрокомпонента ионный обмен является доминирующим процессом. Ионообменная гетерог. р-ция приводит к замещению одного из ионов компонентов в поверхностном слое твердой фазы или во всем ее объеме на ионы второго компонента из р-ра. Распределение количественно выражается ур-нием ионного обмена в случае применения свежеполученных осадков аморфной или несовершенной кристаллич. структуры, где имеет место быстрая диффузия микрокомпонента внутри твердой фазы. На

основании изложенных представлений о механизме сокристаллизации автор формулирует следующие выводы: 1) концентрирование микрокомпонента соседством путем фракционирования применимо не только при сокристаллизации компонентов, но и при ионообменном поглощении микрокомпонента поверхностью или всем объемом осадков гидроокисей или других в-в; 2) метод изучения равновесий при сокристаллизации путем определения влияния т-ры и состава фаз на константу распределения может быть распространен на системы с гидроокисями, сульфидными и другими в-вами. Н. Полянский

**38830. Средняя плотность разделенных изотопов лития. Снайдер, Монтегмери** (Bulk density of separated lithium isotopes. Snyder D. D., Montgomery D. J.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 5, 1033—1034 (англ.)

Измерены плотности ( $\Pi$ ) образцов металлич. Li, изотопный состав (ИС) которых соответствовал: а) природному ИС 7,5% Li<sup>6</sup> и 92,5% Li<sup>7</sup>, б) 99,3  $\pm$  0,1% Li<sup>6</sup> и 0,7  $\pm$  0,1% Li<sup>7</sup> и в) 0,2  $\pm$  0,1% Li<sup>6</sup> и 99,8  $\pm$  0,1% Li<sup>7</sup>. Измерения производились методами флотационного равновесия и гидростатич. взвешивания. Результаты измерений корректировались с учетом наличия хим. и изотопных примесей, взвешивания в атмосфере воздуха или СО<sub>2</sub> и т-ры взвешивания. При 20°  $\Pi$  (в г/см<sup>3</sup>) равна: для Li природного ИС 0,531  $\pm$  0,001, для Li<sup>6</sup> 0,460  $\pm$  0,002, для Li<sup>7</sup> 0,537  $\pm$  0,003.  $\Pi$ , вычисленные по константам решетки, определенным рентгенографически, равны соответственно 0,533, 0,462 и 0,539. Описанные методы измерения  $\Pi$  позволяют определять ИС с точностью  $\pm 3\%$ . С. Катыльникова

**38831. Получение радиохимически чистых препаратов радиоактивного германия. Барабошкин А. Н.**, Ж. неорганической химии, 1957, 2, № 11, 2680—2681

Обнаружена примесь посторонних радиоактивных в-в к препарату радиоактивного Ge. Эта примесь обладает более жестким излучением и большим периодом полураспада, чем Ge<sup>71</sup>. Автор производил очистку препарата двумя методами. Двукратное осаждение GeS<sub>2</sub> из 6 н. Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и растворение осадка в NH<sub>4</sub>OH. 2. Отгонка GeCl<sub>4</sub>: Ge растворяют в смеси р-ра Н<sub>2</sub>O<sub>2</sub> с 3 н. KOH, упаривают досуха и растворяют в воде. К полученному р-ру добавляют HCl и отгоняют GeCl<sub>4</sub>. Из дистиллята осаждают GeS<sub>2</sub>, осадок промывают 3 н. Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и растворяют в NH<sub>4</sub>OH. Излучение препаратов, очищенных по обоим методам, поглощается в Al по экспоненциальному закону, что, по мнению автора, указывает на радиохим. чистоту Ge<sup>71</sup>. В. Левин

**38832. Обогащение мышьяка-76 путем использования свойств горячих атомов. Саито, Фурукава, Томита** (On the enrichment of arsenic-76 by hot-atom effect. Saito Nobufusa, Furukawa Michiaki, Tomita Isao), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 6, 1432—1433 (англ.)

2,5 г сильноосновного анионита дауэкс 1 X-8 (100—200 меш) в хлоридной форме насыщали As из р-ра мышьяковой к-ты с pH 2,2, промывали водой, сушили и облучали в потоке тепловых нейтронов 10<sup>7</sup> нейтрон/см<sup>2</sup> сек в течение 2—3 час. Затем смолу выдерживали в течение 1 часа в 30 мл воды и полученную суспензию переносили в колонну на слой смолы дауэкс 1  $\sim$  0,5 г. После стекания 1-й порции воды колонну промывали последовательно водой, 8 н. HCl, 1 н. HCl и вновь водой. В 1-й порции содержалось 51,2% As<sup>76</sup> (коэф. обогащения 1,5  $\cdot$  10<sup>3</sup>). Более 99% атомов As<sup>76</sup> оказалось в этой фракции в состоянии окисления (3+). В. Левин

**38833. Разделительная трубка. XIX. Обогащение изотопов Br<sup>79</sup> и Br<sup>81</sup>. Клаузиус, Хостеттлер** (Das Trennrohr. XIX. Zur Anreicherung der Isotope <sup>79</sup>Br und <sup>81</sup>Br. Clusius Klaus, Hostettler

еханизм  
иные вы-  
сосажи-  
не толь-  
ри моно-  
рхность  
и других  
сталли-  
ава фаз  
спростра-  
и други-  
олянский  
изотопов  
ensity of  
ont to  
333—1034

лич. Li,  
ствовал:  
3 ± 0,1%,  
3 ± 0,1%,  
ационно-  
еульта-  
наличия  
атмосфе-  
ри 20° П  
± 0,001,  
вычис-  
рент-  
0,462 и  
эволют  
льнико-  
препара-  
шки  
80—2881  
ктивных  
бы обла-  
ернодом  
жу пре-  
не Ge<sub>2</sub>

Отгон-  
и. КОН,  
отлучен-  
Из ди-  
и. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
в, очн-  
Ал по  
автора,  
Левин  
льзова-  
нава,  
76 by  
kawa  
и, 1957,

1 X-8  
As из  
водой,  
итронов  
смолу  
и полу-  
иной  
порции  
й, 8 л.  
жалось  
% ато-  
кисле-  
Левин  
ижение  
етлер  
Isotope  
ttler

Hans—Ulrich), Z. Naturforsch., 1957, 12a, № 12, 974—982 (нем.)

Изучался процесс разделения Br<sup>79</sup> и Br<sup>81</sup> в виде HBr в термодиффузионной делительной трубке (ДТ) (радиус 0,41 см; радиус Pt-Ir-нагревательной проволоки 0,02 см); газообмен между ДТ и запасным резервуаром (ЗР) осуществлялся с помощью газовых каталитических (РЖХим, 1957, 43935); для уменьшения диссоциации HBr по предложенному ранее методу (РЖХим, 1957, 76549) через ДТ пропускали ток H<sub>2</sub> (1,5 см<sup>3</sup>/час; средняя конц-ция H<sub>2</sub> в ДТ 3%); отобранные из ДТ образцы HBr переводили в CH<sub>3</sub>Br и подвергали изотопному анализу на масс-спектрометре. Оптимальное рабочее давление в ДТ 500 мм рт. ст. может варьироваться в пределах ±12% без заметного нарушения равновесия в ДТ. При т-ре проволоки 1300° К в ДТ длиной 10 м за 20 суток содержание Br<sup>79</sup> изменилось от 50,5 до 69,4 и 36,2% соответственно на легком и тяжелом концах ДТ, что соответствует коэф. разделения Q = 4,00, характеристич. длина l<sub>0</sub> = 940 см. В модельном опыте по разделению изотопов Ne установлено, что скорость тока H<sub>2</sub> через ДТ (40 и 80 см<sup>3</sup>/час) не влияет на распределение изотопов вдоль ДТ. В ДТ длиной 13 м за 35 суток содержание Br<sup>79</sup> изменилось до 78,5 и 48,5% соответственно на легком конце ДТ и в ЗР, присоединенном к тяжелому концу ДТ и содержащем в начале опыта 95% HBr + 5% H<sub>2</sub>; Q = 3,88; l<sub>0</sub> = 960 см. Во вновь помещенном в ДТ концентрате HBr, содержащем 72% Br<sup>79</sup>, через 18 суток содержание Br<sup>79</sup> изменилось до 84,3 и 60,5% соответственно на легком и тяжелом концах ДТ. После добавления в ЗР 10% Kr через несколько суток из легкого конца ДТ отобрана фракция с содержанием 60,5% Kr<sup>78</sup> и 29,1% Kr<sup>80</sup> при содержании их в естественной смеси изотопов Kr 0,37 и 2,6%, а содержание Kr<sup>86</sup>, напротив, снизилось с 15,7 до 0,1%. Добавка Kr с естественным изотопным составом в ДТ для разделения изотопов Br снижает l<sub>0</sub> с 900—1000 до 600 см. Сообщение XVIII см. РЖХим, 1957, 47297.

В. Любимов  
38834. Получение препаратов Os<sup>191</sup> и Os<sup>193</sup> весьма высокой удельной активности. Герр, Дрейер (Die Herstellung von <sup>191</sup>Os- und <sup>193</sup>Os-Präparaten sehr hoher spezifischer Aktivität. (Ein Szilard—Chalmers-Verfahren mit anorganischen Komplexen. Herr W. Dreyer R.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1957, 293, № 1-2, 1—4 (нем.)

Описано обогащение радиоактивного Os по методу Силларда—Чалмерса. Навеску K<sub>2</sub>OsCl<sub>6</sub>, облученную нейтронами в потоке 10<sup>12</sup> нейтрон/см<sup>2</sup> сек в течение 3 дней, растворяли в 1 н. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и отделяли OsCl<sub>6</sub><sup>-3</sup> осаждением Cs<sub>2</sub>OsCl<sub>6</sub> и затем осаждением Cs<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> (с которым сосаждается Cs<sub>2</sub>OsCl<sub>6</sub>). Остающийся в фильтрате радиоактивный Os для очистки от радиоактивных примесей выделяли сосаждением с CuS и отгоняли в виде OsO<sub>4</sub>, собирая дистиллят в 20%-ную HCl, насыщенную SO<sub>2</sub>. Выход радиоактивного Os по активности ~30%; коэф. обогащения ~10<sup>3</sup>. Выход зависит от т-ры, при которой выдерживается облученное в-во: при повышении т-ры от 20 до 300° выход падает от 32 до 13%.

В. Левин  
38835. О чистоте ртути-198, полученной нейтронным облучением золота-197. Мак-Налли (On the purity of mercury-198 produced by neutron irradiation of gold-197. Mc Nally J. R., Jr.), J. Opt. Soc. America, 1957, 47, № 11, 1032—1033 (англ.)

Обсуждается применение Hg<sup>198</sup> в ртутной лампе в качестве эталона длины волны света (5462, 270240 ± ± 0,000008 Å). Рассчитано максим. присутствие Hg<sup>199</sup> в Hg<sup>198</sup>, полученной в ядерном реакторе из Au<sup>197</sup>. Показано, что достаточная чистота Hg<sup>198</sup> (>99,6%) получается при потоке нейтронов <4,6 · 10<sup>11</sup> нейтрон/см<sup>2</sup> сек.

Э. Чудинов

38836. Изотопы берклия и калифорния, возникающие при облучении Pu нейтронами. Иствуд, Батлер, Кабелл, Джексон, Шуман, Рорк, Коллинс (Isotopes of berkelium and californium produced by neutron irradiation of plutonium. Eastwood T. A., Butler J. P., Cabell M. J., Jackson H. G., Schuman R. P., Rourke F. M., Collins T. L.), Phys. Rev., 1957, 107, № 6, 1635—1638 (англ.)

Из Pu, облученного нейтронами, выделялись и тщательно очищались образцы Bk и Cf. От Bk<sup>249</sup> отделялся дочерний чистый Cf<sup>249</sup>. С помощью масс-спектрометра с двойной фокусировкой проведен изотопный анализ фракции Cf и его продуктов распада — изотопов Cm. Bk-фракция содержала Bk<sup>249</sup> с T = 314 ± 8 дней, испускающий β-частицы с E(макс.) = 0,114 ± ± 0,015 Мэв и α-частицы с E<sub>α</sub> 5,417 ± 0,015 и 5,03 ± ± 0,03 Мэв. Отношение ветвей α/β-распада найдено равным (2,2 ± 0,3) · 10<sup>-5</sup>. Образец Cf содержал: Cf<sup>249</sup>, T = 360 ± 40 лет, испускающий α-частицы с E<sub>α</sub> 5,808 ± 0,010, 5,93 ± 0,02 и 6,20 ± 0,02 Мэв; Cf<sup>250</sup> T = 10,9 ± 0,8 года, испускающий α-частицы, 6,020 ± ± 0,010 Мэв; Cf<sup>251</sup> T = 800 лет; Cf<sup>252</sup> T = 2,55 ± 0,15 лет, испускающий α-частицы 6,112 ± 0,015 Мэв и Cf<sup>253</sup> T = 17 ± 1 день. Отделение продуктов деления производилось по ранее описанной методике (РЖХим, 1957, 18410). Разделение актинидов производилось при помощи катионита дауэкс-50 элюированием 0,4 М р-ром лактата аммония при pH 4,2 (РЖХим, 1956, 34931) или 0,4 М р-ром α-оксизобутирата аммония при pH 3,9 (РЖХим, 1956, 71375).

В. Левин

38837. Особенности экстракции неорганических соединений. IV. Зависимость коэффициента распределения от концентрации хлорида при постоянной концентрации ионов водорода. Даймонд (The solvent extraction behavior of inorganic compounds. IV. Variation of the distribution quotient with chloride, hydrogen ion held constant. Diamond R. M.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 11, 1522—1531 (англ.)

Измерены коэф. распределения K In(+3) в индикаторных конц-циях между кислородсодержащими р-рителями (этиловый, этилбутиловый, бутиловый и ди-хлордиэтиловый эфиры, метилизобутилкетон, диизобутилкетон, дибутилфталат, метилбензоат, метилсалицилат, 2-этилгексанол и деканол) и водн. р-рами HCl (I) при различных конц-циях I и постоянной ионной силе, поддерживаемой добавлением HNO<sub>3</sub> (II) или HClO<sub>4</sub> (III). Найденные закономерности сопоставлены (качественно) с теоретич. представлениями, развитыми автором (часть III, РЖХим, 1958, 813). Автор предполагает, что In присутствует в органич. фазе главным образом в виде ионов и агрегатов InCl<sub>4</sub><sup>-</sup>, HInCl<sub>4</sub>, HClInCl<sub>4</sub> и HZHInCl<sub>4</sub> (Z — ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), а в водн. фазе в виде In<sup>3+</sup>, InCl<sup>2+</sup>, InCl<sub>2</sub><sup>+</sup>, InCl<sub>3</sub> и InCl<sub>4</sub><sup>-</sup>. Из теоретич. анализа следует, что изменение конц-ции I в водн. фазе влияет на K следующим образом. 1. С ростом конц-ции Cl<sup>-</sup> увеличивается доля экстрагируемой формы In InCl<sub>4</sub><sup>-</sup> и возрастает K. 2. II и III сильнее экстрагируются, чем I. Поэтому при их замене на I конц-ция H<sup>+</sup> в органич. фазе падает, что вызывает увеличение диссоциации HInCl<sub>4</sub> и, следовательно, увеличение K. 3. Образование в органич. фазе смешанных агрегатов типа HZHInCl<sub>4</sub> вызывает некоторое увеличение K при замене I на II и III. Аналогично влияет полимеризация ионов, содержащих In. 4. Уменьшение активности воды в р-рах к-т идет в порядке II — I — III. Поэтому замена II на I и I на III способствует увеличению K.

В. Левин

38838. Приготовление KCN и NaCN, меченных C<sup>14</sup>. Шэн Ши-хао, Тянь Шу-жуй, Цай Лю-шэн (Sheng Shih-ihao, Tien Shu-jue, Cai Lu-shen



Liu-sheng), Дунбэй женьминь дасюэ цзыжань кэсюэ сюэбао, Acta scient. natur., 1957, № 1, 263—267 (кит.; рез. англ.)

Описан усовершенствованный метод приготовления KCN или NaCN из меченого  $C^{14}$  BaCO<sub>3</sub>, металл. K и NH<sub>4</sub>Cl (выход 82,9%) или из меченого  $C^{14}$  BaCO<sub>3</sub>, NaN<sub>3</sub> и NaCl (при надлежащих условиях выход 99,7%).

В. Левин  
38839. Измерение трития в стеклянном пропорциональном счетчике. Кристман (Tritium counting in glass proportional counting tubes. Christman David R.), Chemist Analyst, 1957, 46, № 1, 5—6 (англ.)

Исследовалась возможность измерения активности трития в стеклянных счетчиках, применяемых при измерениях  $C^{14}$  в виде CO<sub>2</sub>. Стенки счетчика не взаимодействуют с тритием при условии тщательной осушки наполняющих газов (90% Ar и 10% CH<sub>4</sub>). Для счетчика с катодным объемом 85 см<sup>3</sup> и общим объемом 100 см<sup>3</sup> эффективность измерения составляет 97—98%. Среднее отклонение при измерении одной и той же пробы ~1,9%.

Л. Сазонов  
38840. О химическом поведении Mo<sup>99</sup>, образующегося при облучении соединений урана нейтронами. Ширева Л. В., Толмачев Г. М., Атомн. энергия, 1957, 3, № 10, 318—320

Приведены результаты исследования хим. поведения Mo<sup>99</sup>, образующегося в U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (I) и UO<sub>2</sub> (II) при р-ции деления. Предполагалось, что осколки деления должны вытесняться на поверхность кристаллов I и II при нагревании. Облученные I или II нагревались в атмосфере O<sub>2</sub> или H<sub>2</sub> в течение 1,5 часа при т-рах 400—1200°; после этого навеска I или II от 50 мг до 5 г перемешивалась 2 часа при 20° в атмосфере N<sub>2</sub> со 100 мл р-ра неактивного молибдата аммония (III). Изменения т-ры р-ра от 20 до 60° и pH от 2,0 до 10,0 не влияют на процент извлечения (ПИ) Mo<sup>99</sup>. Оптимальное время перемешивания 2 часа, при этом половина извлекаемого Mo<sup>99</sup> переходит в р-р уже за первые 5 мин. После центрифугирования из р-ра осаждался PbMoO<sub>4</sub> (IV), из которого готовили образцы для измерения β-активности. Для определения ПИ навеска облученной I или II растворялась в азотной к-те с добавлением III. Mo<sup>99</sup> выделялся с носителем и очищался от продуктов деления и U и в виде IV служил для приготовления образцов сравнения. При извлечении Mo<sup>99</sup> из I основным фактором является т-ра нагревания, а не природа газа. ПИ достигает ~43% при т-ре нагрева 1200°, при этом в O<sub>2</sub> улетучивается ~15% Mo<sup>99</sup>; в H<sub>2</sub> улетучивание не наблюдалось. При нагревании II в H<sub>2</sub> ПИ Mo<sup>99</sup> медленно растет, достигая 11% при 1200°. В O<sub>2</sub> ПИ резко возрастает с т-рой, достигая 83,5% при 1000°, и затем падает за счет улетучивания, причем при 1100—1200° из II удаляется почти весь Mo<sup>99</sup>. Можно считать, что некоторая часть Mo<sup>99</sup>, образующегося в I при делении, находится в виде MoO<sub>3</sub>. В аналогичных условиях оскольный Ba<sup>140</sup> извлекается в незначительном кол-ве.

И. Звара  
38841. Состояние микроколичеств радиоэлементов в жидкой и твердой фазах. Старик И. Е., Ж. неорган. химии, 1958, 3, № 1, 6—15  
См. РЖХим, 1957, 73827.

38842 К. Материалы международной конференции по мирному использованию атомной энергии, состоявшейся в Женеве 8—20 авг. 1955 г. Т. 15. Применения радиоактивных изотопов и продуктов деления в научных исследованиях и промышленности. М., Машгиз, 1957, 395 стр., илл., 27 р. 70 к.

См. также: Получение 39461. Радиоактивные св-ва 38578, 38579, 38581—38588, 38596—38598, 38659—38661,

38766. Введение в молекулу 39730—39735. Изотопные эффекты 38643, 38675. Изотопный обмен 38997, 39198. Измерение активности 39463, 40024—40027. Применение в исслед.: кинетики и механизма р-ции 38901, 38999, 39025; в физ.-хим. исследованиях 38733, 39074, 39090; в биохимии  $C^{14}$  15022Bx, 15298Bx, 15380Bx, 15408Bx, 15625Bx, 16022Bx,  $p^{32}$  14673Bx, 14792Bx, 15069Bx, 15309Bx, 15514Bx, 15539Bx, 15540Bx, 15837Bx,  $S^{35}$  14724Bx, 14957Bx, 15378Bx, 15542Bx,  $Cr^{51}$  15501Bx, 15680Bx,  $J^{131}$  14672Bx, 14695Bx, 14725Bx, 14726Bx, 14970Bx, 14972Bx, 15154Bx, 15614Bx, 15618Bx, 15700Bx,  $Nd^{147}$  16065Bx,  $Au^{198}$  15832Bx, общие вопр. 14721Bx, 15586Bx; в пром-сти 39918, 42065; в аналитич. химии 39331, 39333. Хим. технол. вопросы ядерной техники 40160, 40161, 40163—40166, 40172, 40267. Изотопы в геохимии 39211, 39212, 39274, 39279, 39385, 40024, 40038, 40119. Звуча от излучений 40118, 40120, 40156, 40176, 45815. Радиоактивн. отходы 40169. Применение в органич. химии 39488. Демонстрационные опыты 38551

## ТЕРМОДИНАМИКА. ТЕРМОХИМИЯ. РАВНОВЕСИЯ. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Редактор В. А. Соколов

38843. О принципе минимума и максимума для системы токов и квазиравновесие ионов, диффундирующих через живую мембрану. Сугита (Sugita Motoyosi), Кобаяси ригаку кэнкюсё хококу, Bull. Kobayashi Inst. Phys. Res., 1957, 7, № 1, 1—3 (японск.; рез. англ.)

В предположении, что полная диссипация постоянна, принцип минимума диссипации для электрич. цепи преобразуется в принцип максимума потока электричества:  $T\dot{\Theta} = \sum r_k i_k$ , где  $\dot{\Theta}$  — скорость изменения энтропии,  $r_k$  — сопротивление некоторой части цепи,  $i_k$  — ток, текущий через нее. Идея обобщается на случай незамкнутой системы, описываемой, в частности, кинетич. коэф. с различными индексами, соответствующими интенсивным и экстенсивным величинам. Рассматривается случай квазиравновесия ионов, возникающего при их диффузии через живую мембрану в процессе метаболизма; механизм процесса предполагается аналогичным процессу обмена натрия. Считается, что изменение числа ионов Na<sup>+</sup> постоянно, и учитывается изменение числа ионов K<sup>+</sup> и Cl<sup>-</sup>. Исходя из условия  $(\delta G)_0 = 0$ , где  $G$  — свободная энергия и индекс 0 указывает на то, что вариация числа ионов Na<sup>+</sup> равна нулю, автор получает ур-ния Доннана.

А. Алмазов  
38844. О термодинамической теории диффузии. Грот (Sur la théorie thermodynamique de la diffusion. Groot S. R. de), Experientia, 1957, Suppl. № 7, 134—143; J. Chim. phys. et phys.—chim. biol., 1957, 54, № 11—12, 851—855 (франц.)

Обзор. Библ. 11 назв.  
А. Алмазов

38845. Теория Гиббса. Основы и приложения. Герц (Gibbs' theory: its foundations and applications. Herz Paul), Dialectica, 1956, 10, № 4, 368—383 (англ.). Философское рассмотрение принципов статистич. физики (посмертная публикация доклада). А. Алмазов

38846. Термодинамика магнетиков и диэлектриков. Семенченко В. К., Ж. физ. химии, 1957, 31, № 6, 1420—1421

Показано, что применение в термодинамике магнетиков в качестве одной из магнитных координат маг-

нитной поляризации (намагниченности)  $M$  приводит в некоторых случаях к противоречию с опытом. Так, общее условие устойчивости системы  $\partial^2 U / \partial x_i^2 = -\partial X_i / \partial x_i > 0$  ( $x_i$  — координаты,  $X_i$  — силы) принимает вид  $\partial^2 U / \partial M^2 = 1/\chi > 0$ , между тем как диамагнетики устойчивы, хотя для них  $\chi < 0$ . В качестве 2-й магнитной координаты (наряду с напряженностью  $H$ ) надо брать индукцию  $B$ ; тогда условие устойчивости будет  $\partial^2 U / \partial B^2 = 1/\mu > 0$ , что всегда верно. Использование  $M$  вместо  $B$  не приводит к ошибкам только: 1) при постоянном поле, когда  $M \approx B$ , и 2) для эффектов, зависящих от первой производной от  $U$ . Между тем свойство  $v$ -ва в крит. точке или точке Кюри определяются вторыми производными от термодинамич. потенциалов, при вычислении которых поле всегда считается переменным. Все сказанное относится и к диэлектрикам (с заменой  $H \rightarrow E$ ,  $M \rightarrow P$ ,  $B \rightarrow D$ ).

В. Урбах

**38847. Химия высоких давлений и высоких температур.** Холл (Chemistry at high pressures and high temperatures. Hall H. Tracy), J. Wash. Acad. Sci., 1957, 47, № 9, 300—304 (англ.)

Аппарат, созданный автором в 1953 г. в фирме Джералд Электрик, расширил область, доступную для экспериментов до  $210\,000\text{ кг/см}^2$  и  $5000^\circ$  в объеме нескольких мл. В этом аппарате в конце 1954 г. были синтезированы алмазы, а недавно Венторф получил сверхтвердое в-во «боразон» — нитрид бора с куб. структурой. В статье ставятся задачи для исследования в этой новой области. Давления до  $200\,000\text{ кг/см}^2$  могут воздействовать на электронные оболочки атомов и содействовать заполнению незаполненных «внутренних» оболочек за счет наружных. Этим можно изменить хим. свойства двух третей элементов периодической системы. Возможно обнаружить влияние давления на К-захват. Для геологии интересно изучить переход неметаллич. форм элементов в металлические, имея в виду предположение (Ramsey W. H., Nature, 1951, 168, 667) о том, что земля не имеет железо-никелевого ядра, а при  $1,4\text{ млн. кг/см}^2$  оливин переходит в металлич. фазу с уд. в.  $\sim 10$ ; сильно расширяются возможности синтеза минералов, в частности получения новых сверхтвердых в-в с куб. или гексагон. плотно упакованной структурой. Для металлов применение давлений совместно с высокими т-рами может привести к исчезновению микропор и существенному повышению предела текучести. При сочетании термообработки с высокими давлениями можно получить металлы и сплавы с новыми свойствами. Ввиду малого объема аппаратов наибольший практич. интерес представляет, по мнению автора, получение под давлением сверхтвердых в-в и новых биологически активных материалов.

А. Лихтер

**38848. Периодичность химико-термодинамических свойств соединений.** Лакатос (Periodicity of the chemical thermodynamic properties of the compounds. Lakatos B.), Acta chim. Acad. sci. hung., 1955, 8, № 1—3, 207—231 (англ.; рез. русск., нем.)

Используя вариант периодической системы, предложенный ранее (Szabó Z. G., Lakatos B., Research, 1952, 5, 590; РЖХим, 1955, 25553, 30978), автор рассмотрел изменение химико-термодинамич. свойств одновалентных соединений (теплот образования, свободных энергий образования при  $298,16^\circ$ ). Характер изменения этих величин, а также окислительно-восстановительных потенциалов и некоторых хим. свойств автор объясняет влиянием сжатия электронной оболочки у переходных металлов и лантанидного сжатия, так как это ведет к изменению электроотрицательности и изменению характера хим. связи внутри групп одновалентных соединений. Библиография 100 назв.

Н. Афонский

**38849. Оценка точности приближенного метода расчета термодинамических функций идеальных газов** Гордона и Барнес. П. Броунштейн Б. И., Ж. физ. химии, 1957, 31, № 8, 1774—1783 (рез. англ.)

Разработан общий способ оценки погрешности вычисления термодинамич. функций двухатомных идеальных газов по методу Гордона и Барнес (Gordon A. R., Barnes C., J. Chem. Phys., 1933, 1, 297). Показано, что точность метода существенно зависит от отношения  $hcD_0/kT$ , где  $D_0$  — эксперим. значение энергии диссоциации молекулы, и от отношения  $D_0/G_0(v_m)$ , где  $G_0(v_m)$  — расчетное значение энергии диссоциации, полученное линейной экстраполяцией Борджа — Шпонер. Предложен приближенный метод вычисления поправок к расчетным ф-лам Гордона и Барнес для случая, когда высшие константы ангармоничности  $\omega_0 u_e$  и  $\omega_e x_e$  экспериментально определены. Метод Гордона и Барнес дает возможность сравнительно просто оценить погрешность вычислений термодинамич. функций, обусловленную неточностью определения мол. постоянных. Часть I см. РЖХим, 1958, 20576.

Резюме автора

**38850. Статистическая термодинамика жидких металлических растворов.** Симодзи, Ниwa (Statistical thermodynamics of liquid metallic solutions. Shimodji Mitsuo, Niwa Kichizo), Acta metallurgica, 1957, 5, № 9, 496—501 (англ.; рез. франц., нем.)

Ячеичная теория обобщенных потенциалов применена к жидким металлич. р-рам. Для зависимости потенциальной энергии связи от межатомного расстояния используется ф-ла Морзе. Энергия взаимодействия между неодинаковыми атомами связывается с электроотрицательностью. Расчеты показывают, что избыточные энтальпия  $H^e$  и энтропия  $S^e$  (по сравнению с идеальным р-ром) зависят от различия в электроотрицательностях и от энергий взаимодействия чистых жидких металлов, а также от различия в атомных радиусах. Вычисленные по выведенным ф-лам значения  $H^e$  и  $S^e$  качественно согласуются с наблюдаемой для сплавов Cu с Zn, Pb и др. Резюме авторов

**38851. Теплоемкость кальция от 1,8 до  $4,2^\circ\text{K}$ .** Гриффел, Вест, Смит (Heat capacity of calcium from 1.8 to  $4.2^\circ\text{K}$ . Griffel Maurice, Vest R. W., Smith J. F.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 6, 1267—1269 (англ.)

Описан калориметр для определения теплоемкости,  $C$ ;  $C$  кальция измерена в интервале  $1,8$ — $4,2^\circ\text{K}$  и представлена ур-нием  $C = C(\text{эл.}) + C(\text{реш.})$ . Где  $C(\text{эл.}) = \gamma T$ ,  $\gamma = 3,08 \pm 0,01\text{ мдж/г-атом} \cdot \text{град}^2$ . Характеристики.

т-ра  $\theta_D = 239 \pm 2^\circ\text{K}$ . В. Колесов

**38852. Теплоемкость  $\alpha$ -латуны при температурах ниже  $4,2^\circ\text{K}$ .** Рейн (Heat capacity of  $\alpha$  brasses below  $4.2^\circ\text{K}$ . Rayne John A.), Phys. Rev., 1957, 108, № 1, 22—25 (англ.)

Измерена теплоемкость  $C_p$  при гелиевых т-рах ( $1,5$ — $4,2^\circ\text{K}$ ) чистой Cu и 11  $\alpha$ -латуны с конц-ией Zn  $c = 1,5$ —33 ат.%. Исследование выполнено в калориметре подобном описанному ранее (РЖХим, 1956, 64428). Использовались образцы весом  $\sim 180\text{ г}$ , приготовленные индукционной плавкой в атмосфере Ar и подвергнутые термич. обработке с целью гомогенизации. По графикам  $C_p/T - T^2$ , имевшим во всех случаях вид прямых, выделены решеточная  $A(T/\theta)^3$  и электронная  $\gamma T$  части  $C_p$ . По величине  $\gamma$  на основе соотношения  $\gamma = \frac{1}{3}\pi^2 k^2 N(E_0)$  вычислена плотность электронных уровней на поверхности Ферми  $N(E_0)$  для исследовавшихся сплавов. Теоретич. анализ результатов ведется на основе предположения, что Zn отдает свои валентные электроны в  $4s$ -зону, не меняя характера самой зоны. Эксперим. величина  $dN(E_0)/dc|_{c=0}$  значительно ( $\sim 6$  раз) превышает ее теоретич. значение для случая параболич. кривой за-



висимости плотности уровней  $N$  в  $\text{Cu}$  от числа электронов на атом  $n$ . Отсюда сделан вывод, что поверхность Ферми в  $\text{Cu}$  не является сферической. Эксперим. кривая  $N-n$ , особенно после внесения поправок на расширение решетки с ростом  $s$  (по модели свободных электронов, которая дает  $N \propto a^2$ , где  $a$  — постоянная решетки), близка к теоретич. кривой Джонса.

Р. Ченцов  
38853. Тепловое расширение меди при низких температурах. Симмонс, Баллуффи (Low-temperature thermal expansion of copper. Simons R. O., Balluffi R. W.), Phys. Rev., 1957, 108, № 2, 278—280 (англ.)

Исследовано тепловое расширение монокристаллич.  $\text{Cu}$  чистоты 99,996% в интервале 8—100° K методом съемки рентгенограмм вращения. Рассчитаны величины коэф. теплового расширения  $\alpha$ . Результаты хорошо согласуются с данными, полученными с помощью интерферометра (РЖХим, 1955, 45369) и заметно отличаются от полученных с помощью емкостного dilatометра (РЖФиз, 1956, 19419). Постоянная Грюнштейна  $\gamma = 3\alpha V/(C_v K)$  ( $V$  — объем,  $C_v$  — теплоемкость,  $K$  — сжимаемость) для  $\text{Cu}$  несколько уменьшается при понижении  $t$ -ры ниже 40° K; это уменьшение, однако, значительно слабее, чем полученное с емкостным dilatометром. Предположено, что в последнем случае имела место систематич. погрешность, вследствие чего величины  $\gamma$ , полученные для  $\text{Al}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Ag}$  и  $\text{KBr}$ , также не точны.

Д. Белащенко  
38854. Теплоемкость и теплосодержание олова. Крестовников А. Н., Сб. научн. тр. Моск. ин-та цветн. мет. и золота и ВНИТО цветн. металлургии, 1957, № 26, 227—232

На основании литературных данных по теплоемкости белого и серого олова при низких  $t$ -рах, полученных до 1932 г., автор рекомендует для термодинамич. и металлургич. расчетов в интервале 50—298° K табличные значения  $C_p$  и  $H_p$ , приведенные в Интернациональных критических таблицах (1929). Для твердого  $\text{Sn}$  выше 0° автор на основании критич. анализа работ, выполненных до 1935 г., предлагает ур-ния  $C_p = 6,34 + 3,52 \cdot 10^{-3} t$  и  $H_p = 6,34 t + 0,176 \cdot 10^{-2} t^2$ ; для жидкого  $\text{Sn}$  рекомендовано значение  $C_p = 7,0$  кал/г-атом град. Вычислены значения  $H_p$  для интервала 0°—1000°.

Г. Бергман  
38855. Теплоемкость и теплосодержание магния. Крестовников А. Н., Сб. научн. тр. Моск. ин-та цветн. мет. и золота и ВНИТО цветн. металлургии, 1957, № 26, 222—226

На основании критич. анализа литературных данных по теплоемкости  $\text{Mg}$  рекомендованы для термодинамич. и металлургич. расчетов в интервале 10—300° K значения теплоемкости  $C_p$  и энтальпии  $H_p$ , вычисленные Митинг (Miething, Tabellen zur Berechnung des gesamten und freien Wärmehalts fester Körper, 1920), а также данные Клузиуса и Вогена (Clusius, Vaughan, J. Amer. Chem. Soc., 1930, 52, 486). Для твердого  $\text{Mg}$  при комнатных, повышенных и высоких  $t$ -рах на основании эксперим. исследований, выполненных до 1935 г., предложены ур-ния  $C_p = 5,85 + 2,8 \cdot 10^{-3} t$  и  $H_p = 5,85 t + 1,4 \cdot 10^{-3} t^2$ . Для жидкого  $\text{Mg}$  принимается постоянная величина  $C_p = 7,4$  кал/г-атом град. Вычислены значения  $\Delta H$  для 0°—1500°.

Г. Бергман  
38856. Теплоемкости некоторых жидких фторуглеродов. Яррингтон, Кей (The liquid specific heats of some fluorocarbon compounds. Yarrington Robert M., Kay Webster B.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 9, 1259—1260 (англ.)

Измерены теплоемкости при атмосферном давлении в интервале  $t$ -р от комнатной до 110° (или до точки

кипения, если она ниже 110°) жидких перфтор- $n$ -гептана, 1,1,2,2-тетрахлор-1,2-дифторэтана, перфторметилциклогексана, перфтордиметилциклогексана, перфтор-3-бутилтетрагидрофурана и политрифторвинилхлорида. Результаты могут быть описаны, с точностью до 1%, ур-нием вида  $C_p = a + bt$ , константы которого  $a$  и  $b$  (для каждого из в-в) приводятся в таблице; приведены точки кипения этих в-в.

В. Урбах  
38857. Низкотемпературная теплоемкость и термодинамические свойства метилата натрия. Греньер, Уэстрем (The low temperature heat capacity and thermodynamic properties of sodium methoxide. Grenier George, Westrum Edgar F., Jr., J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 8, 1802—1804 (англ.))  
В калориметре, описанном ранее (РЖХим, 1958, 24112), измерена теплоемкость ( $C_p$ ) в интервале 5—340° K. В температурном ходе кривой  $C_p$  отмечена аномалия при  $\sim 34^\circ \text{K}$ , где избыточное значение энтропии составляет  $\sim 0,43$  энтр. ед. При 298,16° K значения  $C_p$  (кал/моль град),  $S^\circ$  (энтр. ед.),  $H^\circ - H_0^\circ$  (кал/моль) и  $(F^\circ - H_0^\circ)/T$  (кал/моль град) составляют соответственно  $16,60 \pm 0,02$ ;  $26,43 \pm 0,05$ ;  $3374 \pm 6$  и  $-15,12 \pm 0,03$ .

А. Золотаревский  
38858. Энтропия, теплоемкость и теплоты перехода 1,2,4-триметилбензола. Патнам, Килпатрик (Entropy, heat capacity, and heats of transition of 1,2,4-trimethylbenzene. Putnam William E., Kilpatrick John E.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 5, 1075—1080 (англ.)

В калориметре, аналогичном описанному ранее (РЖХим, 1956, 31901), измерена теплоемкость 1,2,4-триметилбензола в интервале 15—300° K и теплоты плавления ( $3152,5 \pm 3,5$  кал/моль) при  $t$ . пл. фазы 1  $229,33 \pm 0,03^\circ \text{K}$ . Теплоемкость и теплота фазы 2 ( $t$ . пл. 224,2° K), образующейся при кристаллизации жидкости, не могли быть определены из-за заметной скорости превращения фазы 2  $\rightarrow$  1 даже при низких  $t$ -рах. На кривой  $C_p = f(T)$  обнаружены два небольших отклонения от плавного хода кривой около 60 и 92° K. На кривых охлаждения фазы 1 имеется площадка в интервале 62,6—57,8° K; однако кривые нагревания образца, выдержанного в течение 56 час. при  $T < 56^\circ \text{K}$ , никаких отставок не показывают. Теплоемкость образца, охлажденного ниже 60° K, в области  $t$ -р около 180° K выше, чем у образца, не охлаждавшегося ниже 130° K. Отсюда следует, что при 60° K образуется фаза, устойчивая до более высоких  $t$ -р. При 25° энтропия жидкости  $67,73 \pm 0,10$  энтр. ед., идеального газа  $94,59 \pm 0,15$  энтр. ед.

Ю. Кесслер  
38859. Зависимость теплоемкости некоторых кристаллов от их термической истории. Морфи, Стейвли (Dependence of heat capacity of certain crystals on their thermal history. Morfee R. G., S. Staveley L. A. K.), Nature, 1957, 180, № 4597, 1246—1248 (англ.)

При исследовании теплоемкости ( $C_p$ )  $\text{K}_2\text{SnCl}_6$  (I),  $\text{K}_2\text{SnBr}_6$ ,  $\text{Rb}_2\text{SnCl}_6$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$  было обнаружено, что их  $C_p$  зависит от предшествующей измерениям термич. обработки образцов. После охлаждения образцов, синтезированных при комнатной  $t$ -ре, до  $\sim 200^\circ \text{K}$  и ниже их  $C_p$  снижалась по сравнению с  $C_p$  образцов, не подвергавшихся охлаждению ниже 260° K. После неоднократного повторения циклов охлаждения  $C_p$  принимала постоянные значения, хорошо воспроизводимые в пределах точности эксперимента (0,2%). Снижение  $C_p$  составляло 1—4% (в зависимости от соединения) и наблюдалось только в области  $t$ -р, лежащих выше 115—200° K (интервал исследований 20—300° K). Длительная выдержка I (18 недель) при комнатной  $t$ -ре не устранила этот эффект. Снижение  $C_p$  I наблюдается

как выше, так и ниже т-ры  $\lambda$ -превращения (262,1° К). Предположено, что наблюдавшееся явление связано с наличием большого числа дефектов решетки Френкеля, снижающегося при обработке образцов охлаждением. Ю. Кесслер

38860. Теплоемкость кристаллического и полученного обезвоживанием в вакууме моногидрата сульфата магния. Фрост, Брек, Клейтон, Реддок, Миллер (The heat capacities of the crystalline and vacuum dehydrated form of magnesium sulphate monohydrate. Frost G. B., Breck W. G., Clayton R. N., Reddoch A. H., Miller C. G.), Canad. J. Chem., 1957, 35, № 12, 1446—1453 (англ.). Вакуумная дегидратация  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  приводит к образованию продукта состава моногидрата, не дающего четких линий на рентгенограммах, в отличие от кристаллич. моногидрата. При 90—350° К определена  $C_p$  образцов  $MgSO_4 \cdot 0,88 H_2O$  (I): кристаллич. (Ia) и полученного обезвоживанием в вакууме (Ib). Препарат Ia получен нагреванием при 160° С в течение четырех дней препарата Ib.  $C_p$  образцов Ib оказалась существенно выше, чем у Ia. Предполагая, что Ib имеет микрокристаллич. структуру (размеры < 100 Å), упорядоченную при 0° К, авторы оценили, что для перехода Ia → Ib  $\Delta S_{298} = 2,8$  энтр. ед. Основываясь на низкой уд. поверхности Ib, равной  $\sim 8$  м<sup>2</sup>/г, авторы считают, что причиной роста  $C_p$  у Ib является не образование микрокристаллитов, а разрушение решетки по мере обезвоживания, приводящее к образованию некоторого промежуточного состояния, которое при соответствующих условиях переходит в структуру кизерита. Л. Резницкий

38861. Быстрые методы приближенного и точного расчетов равновесия. Владимир Л. П., Ж. физ. химии, 1956, 30, № 6, 1396—1399 (рез. англ.). Выведено приближенное ур-ние изобары р-ции  $\ln K = M/T + N$ , где  $M = -0,21858 \Delta H_{298}^0$  и  $N = +0,21858 \Delta S_{298}^0$ . Показано, что расчет  $\ln K$  сложных р-ций можно свести к алгебраич. суммированию численных значений функций  $M$  и  $N$  первичных р-ций. Предложена форма ур-ния и метод для быстрого и точного расчета равновесия по предварительно табулированным значениям не только температурных функций (по Шварцману и Темкину), но и функций энтальпии, изменения энтропии и изменения теплоемкостей всех участников р-ции. Н. Афонский

38862. Термодинамические расчеты термического и окислительного пиролиза метана. Иевлева З. В., Тр. Всес. н.-и. ин-та природн. газов, 1957, вып. 1 (9), 123—131

Изложены результаты термодинамич. расчетов процессов термич. пиролиза (ТП) и окислительного пиролиза (ОП) метана (I) в интервале 1000—2200° К. Конечными продуктами ТП являются С и H<sub>2</sub>, а продуктами ОП — С, H<sub>2</sub> и СО. Результаты использованы для определения оптимальных условий получения ацетилена (II). В процессе ТП, если в число продуктов не входит твердый углерод, образование II начинается при 1400° К ( $P = 1$  ат). При 1200—1400° К образуются преимущественно бензол и этилен. С повышением т-ры содержание II возрастает и при 1800° К практически достигает стехиометрич. значения (25%). Понижение давления до 0,2 ат позволяет получать II с выходом 21,48% при 1600° К. Одновременное образование твердого углерода снижает выход II. Зависимость выхода II от кол-ва I, разложившегося до углерода, представлена графически. ОП I дает меньшие выходы II, чем ТП. Их увеличение при 1600—2200° К достигается снижением конц-ии кислорода в исходной смеси. Соответствующая зависимость представлена графически. Ю. Варшавский

38863. Соотношение энтальпии — энтропии и его приложение в органической химии. Лефлер (The enthalpy — entropy relationship and its implications for organic chemistry. Leffler John E.), J. Organ. Chem., 1955, 20, № 9, 1202—1231 (англ.)

Обзор. Область применения линейных зависимостей между энтропией и энтальпией (для равновесных состояний и для величин, входящих в выражение для свободной энергии активации). Библ. 152 назв. В. С.

38864. О приближенном решении некоторых уравнений высших степеней, возникающих при расчете химических равновесий. I. Номографический метод. Воронов А. В., Ж. физ. химии, 1957, 31, № 7, 1643—1649 (рез. англ.)

Предложен метод приближенного расчета степени превращения  $\alpha$  при хим. р-циях. В случае эквивалентной смеси исходных в-в решение ур-ний высших степеней, связывающих  $\alpha$  с константой равновесия р-ции  $K$  и стехиометрич. коэф. исходных в-в  $n_j$  и продуктов р-ции  $m_i$ , можно свести к решению трехчленного ур-ния типа  $ax^v + x - 1 = 0$  (1). Здесь

$$a = (K/D)^{1/\Sigma m_i}; D = \frac{\Pi m_i^{m_i}}{\Pi n_j^{n_j}} \cdot \frac{(\Sigma n_j)^{\Sigma n_j}}{(\Sigma m_i)^{\Sigma m_i}}; v = \frac{\Sigma n_j}{\Sigma m_i}$$

Тогда  $\alpha = v(1-x)/[v(1-x) + x]$ . Предложена номограмма для нахождения корней ур-ния (1), имеющих физ. смысл в интервале  $0 \leq x \leq 1$  при  $0,01 \leq a \leq 1$ . При  $a > 1$  ур-ние (1) преобразуется подстановкой  $x = 1 - X$ ,  $a = 1/A^v$ ,  $v = 1/n$  к виду  $AX^n + X - 1 = 0$ , корни которого, имеющие физ. смысл при  $0 \leq X \leq 1$ , находятся по этой же номограмме. Ошибка в определении корней < 1%. При  $a < 0,01$  на номограмме отсутствует шкала для определения  $x$ , и приближенное значение корня  $x_0$  можно найти по ур-нию  $x_0 = 1 - a$  (точность 0,1%). Для достижения большей точности необходимо использование аналитич. методов приближения. Ю. Кесслер

38865. Равновесие реакции образования нитрида титана и энтропия тетрахлорида титана. Мюнстер, Ринк, Рупперт (Über das Gleichgewicht der Titanitrid-Bildung und die Entropie des Titanetetrachlorids. Münster A., Rinck G., Ruppert W.), Z. phys. Chem. (BRD), 1956, 9, № 3-4, 228—238 (нем.). Исследовано равновесие р-ции  $TiCl_4 + 2H_2 + 1/2 N_2 = TiN + 4HCl$  при 950°. Подробно описан метод и аппаратура.  $K_p = 35,4 \pm 3,9$  атм<sup>1/2</sup>. Пользуясь этим значением константы и вычисленным значением энтальпии, авторы нашли  $\Delta S_{1223}^0 = 14,9 \pm 0,4$  энтр. ед. и  $\Delta S_{298}^0 = 18,4 \pm 0,4$  энтр. ед., откуда для  $TiCl_4$  в газообразном состоянии  $S_{298}^0 = 82,1 \pm 0,5$  энтр. ед., что заметно отличается от значения  $S_{298}^0 = 84,134$  энтр. ед., найденного (РЖХим, 1956, 28210) расчетом в приближении жесткого ротатора и гармонич. осциллятора; причины такого расхождения неясны. В. С.

38866. Исследование равновесия в реакции восстановления  $TiO_2$  углеродом при высоких температурах. П. Куцев В. С., Ормонт Б. Ф., Ж. физ. химии, 1957, 31, № 8, 1866—1870 (рез. англ.)

Продолжено исследование процесса восстановления  $TiO_2$  углеродом (часть I, РЖХим, 1956, 21920). При восстановлении образуются оксикарбиды  $TiC_xO_y$  и в равновесии находятся фазы  $TiC_xO_y - C - CO$ . Равновесие изучалось манометрич. методом в интервале 1880—2600° К при 20—750 мм рт. ст. Определение периодов решетки  $TiC_xO_y$  производилось на  $K_\alpha$ -излучении Fe. При повышении т-ры и понижении давления равновесие сдвигается в сторону замещения кислорода углеродом.  $TiC$  практически стехиометрич. состава может быть получен при  $\sim 2700^\circ$  К и 750 мм рт. ст.



Приведен крит. обзор литературных данных по р-ции восстановления  $\text{TiO}_2$  углеродом. Л. Резницкий

38867. Термическое разложение окиси меди в вакууме. Госвами, Трехан (The thermal decomposition of cupric oxide in vacuo. Goswami A., Trehan Y. N.), Proc. Phys. Soc., 1957, B70, № 10, 1005—1008 (англ.)

Исследованы процессы окисления меди и термич. диссоциации  $\text{CuO}$  (I) в вакууме. Характер окисных пленок определялся путем измерения дифракции электронов. Окисление меди на воздухе ( $p \geq 100$  мм рт. ст.) при  $350^\circ$  приводит к образованию слоя I; по охлаждению в вакууме окисный слой содержит только  $\text{Cu}_2\text{O}$  (II). Это указывает на диссоциацию I при охлаждении в вакууме. Разложение I наблюдалось также при охлаждении полностью окисленных слоев Cu, нанесенных на стекло. Таким образом, присутствие металлич. Cu не является обязательным условием диссоциации I в вакууме. Указания некоторых авторов на образование II при  $410^\circ$  и 75 мм рт. ст. на поверхности Cu являются ошибочными. Обнаруженная этими авторами II возникает в результате диссоциации I при охлаждении в вакууме. Ю. Варшавский

38868. Гипофторит трифторметила: его разложение и реакция с карбонилфторидом с образованием перекиси перфторметила. Портер, Кейди (Trifluoromethyl hypofluorite: its decomposition and its reaction with carbonyl fluoride to form perfluorodimethyl peroxide. Porter Roger S., Cady George H.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 21, 5628—5631 (англ.)

$\text{CF}_3\text{OF}$  (I) разлагается при пропускании электрич. разряда. При нагревании р-ция разложения протекает обратимо. Определенные из зависимости давления от т-ры константы равновесия  $K$  р-ции  $\text{I} \rightleftharpoons \text{COF}_2$  (II) +  $\text{F}_2$  при 670 и  $740^\circ\text{K}$  равны соответственно 0,220 и 1,59 см; в интервале 630—750°  $K$  зависимость  $\lg K$  от  $1/T$  линейная. Вычислены  $\Delta H_{700}^\circ 27,7 \pm 1,5$  и  $\Delta H_{298}^\circ 26,9$  ккал,  $K_{298} 2,2 \cdot 10^{-14}$  атм,  $\Delta F_{298}^\circ 18,6$  ккал,  $\Delta S^\circ 28$  энтр. ед. и стандартная  $\Delta H$  образования I из элементов —177,3 ккал. Приближенное значение энергии связи  $\text{O}-\text{F}$  в I равно 47 ккал. Между 510 и  $590^\circ\text{K}$  протекает р-ция  $\text{I} + \text{II} = \text{F}_2\text{COOCF}_3$  (III); III не взрывает, менее летуч, чем I или II, и обладает нормальной плотностью пара. III медленно окисляет водн. р-р  $\text{J}^-$  по ур-нию  $\text{III} + 2\text{J}^- + 2\text{H}_2\text{O} = \text{J}_2 + 2\text{CO}_2 + 4\text{HF} + 2\text{F}^-$ . Приведены ИК-спектры III при 2—60 мм. III образуется и при нагревании CO или II с  $\text{F}_2$ . И. Рысс

38869. Определение стандартной свободной энергии образования  $\text{Cu}_2\text{S}$  при  $300^\circ$ . Уагнер, Вагнер (Determination of the standard free energy of formation of cuprous sulfide at  $300^\circ\text{C}$ . Wagner J. Bruce, Wagner Carl), J. Electrochem. Soc., 1957, 104, № 8, 509—511 (англ.)

При  $250$ — $350^\circ$  измерена э. д. с. элемента  $\text{Cu}|\text{CuBr}|\text{Cu}_{1,98}\text{S}|\text{Cu}_{1,98}\text{S}, \text{PbS}||(\text{PbCl}_2 + 1\% \text{ KCl})|\text{Pb}$ , найденная равной  $E(e) = (6,5 \pm 1) \cdot 10^{-3} + 0,3 \cdot 10^{-3} (t - 300)$ , где  $t$  — т-ра. Отсюда рассчитана стандартная свободная энергия  $2\text{Cu}(\text{тв.}) + \text{PbS}(\text{тв.}) = \text{Cu}_2\text{S}(\text{тв.}) + \text{Pb}(\text{тв. жидк.})$  при  $300^\circ \Delta F^\circ = -277 \pm 46$  ккал. Из  $\Delta F^\circ$  и стандартной свободной энергии образования  $\text{PbS}$  (РЖХим, 1958, 20785) рассчитана стандартная свободная энергия образования  $\text{Cu}_2\text{S}$  при  $300^\circ$ , равная  $-22607$  ккал/моль. Отмечено, что  $\Delta F^\circ = 0$  при  $279 \pm 4^\circ$ , следовательно, ниже этой т-ры устойчива трехфазная система  $\text{Cu}-\text{Cu}_2\text{S}-\text{PbS}$ , а выше устойчива система  $\text{Pb}-\text{PbS}-\text{Cu}_2\text{S}$ . Ю. Кесслер

38870. Термодинамические свойства  $\text{BeCl}_2$  в расплавленной системе  $\text{BeCl}_2 - \text{NaCl}$ . Марков Б. Ф., Делимарский Ю. К., Ж. физ. химии, 1957, 31, № 11, 2589—2590

При  $400$ — $500^\circ$  измерена э. д. с. цепей  $\text{Be}|\text{BeCl}_2(x_1) + x_1\text{BeCl}_2. \Delta$  д. с. при  $500^\circ$  удовлетворяет эмпирич. ур-нию  $E_{500} = 1,962 + 0,0244/x_1^2$  в, откуда путем аналитич. экстраполяции для  $x_1 = 1$  найдено  $E_{500}^\circ = 1,9864$  в. Рассчитаны термодинамич. свойства  $\text{BeCl}_2$  в расплаве при  $500^\circ$ ; их следует считать ориентировочными. Изобарный потенциал образования  $\text{BeCl}_2$  составляет  $-91620$  ккал/моль, избыточный парц. изобарный потенциал в р-ре состава  $\text{BeCl}_2 \cdot 2\text{NaCl}$  составляет  $-7500$  ккал/моль. Ю. Кесслер

38871. Эфиры борогидрида лития. I. Система борогидрид лития — диметилловый эфир. Шеффер, Кольтский, Экстедт (Ethers of lithium borohydride. I. The system lithium borohydride-dimethyl ether. Schaeffer George W., Kolski Thaddeus L., Exstedt Donald L.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 22, 5912—5915 (англ.)

Изотермы давление — состав в системе  $\text{LiBH}_4 - (\text{CH}_3)_2\text{O}$  при  $20,0^\circ, 0,0^\circ, -45,2^\circ, -63,5^\circ$  и  $-78,6^\circ$  указывают на образование 3 твердых эфиров:  $\text{LiBH}_4 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{O}$  (I),  $\text{LiBH}_4 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{O}$  (II) и  $(\text{LiBH}_4)_2 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{O}$  (III). При нагревании I ступенчато диссоциирует по ур-ниям  $\text{LiBH}_4 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{O}(\text{тв.}) \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{O}(\text{газ}) + \text{LiBH}_4 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{O}(\text{тв.})$  (A),  $2\text{LiBH}_4 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{O}(\text{тв.}) \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{O}(\text{газ}) + (\text{LiBH}_4)_2 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{O}(\text{тв.})$  (B) и  $(\text{LiBH}_4)_2 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{O}(\text{тв.}) \rightarrow 2\text{LiBH}_4(\text{тв.}) + (\text{CH}_3)_2\text{O}(\text{газ})$  (C). Давления диссоциации для процессов A, B и C представлены ур-ниями  $\lg P_{\text{мм}} = 10,6212 - 2276,5/T$ ;  $\lg P_{\text{мм}} = 9,8159 - 2431,9/T$  и  $\lg P_{\text{мм}} = 10,2378 - 2676,1/T$  соответственно. Значения  $\Delta H$  в ккал,  $\Delta F$  в ккал и  $\Delta S$  в энтр. ед. для A, B и C равны, соответственно, 10,42,  $-0,145$  и  $35,4$ ;  $11,13$ ,  $1,66$  и  $31,7$ ;  $12,25$ ,  $2,21$  и  $33,7$ . Определены  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta F^\circ$  и  $S^\circ$  для I, II и III, равные соответственно  $-157,1$ ,  $-87,1$  и  $77,4$ ;  $-102,4$ ,  $-60,0$  и  $49,1$ ;  $-149,3$ ,  $-91,0$  и  $66,3$ . Л. Резницкий

38872. Калориметр смешения для измерения энтальпий металлических сплавов между  $25$  и  $1000^\circ$ . Виттиг, Бём (Ein Mischungskalorimeter zur Messung der Enthalpie metallischer Mischphasen zwischen  $25$  und  $1000^\circ$ . Wittig Franz Eberhard, Böhm Georg), Z. Metallkunde, 1956, 47, № 10, 699—704 (нем.; рез. англ.)

См. РЖМет, 1957, 13556.

38873. К термодинамическому анализу. VIII. Калориметрия и термодинамика сплавов индий-цинк. Эльсен, Цюльке. IX. Воздушный или газовый калориметр. Эльсен (Zur thermodynamischen Analyse. VIII. Kalorimetrie und Thermodynamik der Indium-Zink-Legierungen. Oelsen Willy, Zühlke Peter. IX. Ein Luft- oder Gaskalorimeter. Oelsen Willy), Arch. Eisenhüttenwesen, 1956, 27, № 12, 743—752; 1957, 28, № 1, 1—6 (нем.)

VIII. Вычислены термодинамич. функции сплавов  $\text{In}-\text{Zn}$  в области т-р до  $500^\circ$ . Методика калориметрич. измерений описана ранее (РЖХим, 1957, 57909). Проба металла медленно охлаждалась в калориметре (водяной эквивалент  $\sim 600$  ккал/град), причем одновременно измерялись т-ра пробы  $t$  и калориметра  $\theta$ . Совокупность кривых  $\theta(t)$  позволила рассчитать теплоту смешения, максим. состав компонентов и изменение энтропии при смешении. Полученные результаты указывают на тенденцию сплавов  $\text{In}-\text{Zn}$  к расслоению в средней области конц-й. Смешение компонентов происходит с поглощением тепла ( $\sim 770$  ккал/г-атом при 60 ат.% Zn). Сплавы обнаруживают положительные отклонения от закона Рауля. Эвтектич. точка лежит при  $1,8 \pm 0,1\%$  Zn и  $144 \pm 1^\circ$ . Д. Белащенко

IX. Описаны калориметр и методика получения кривых теплосодержания из одного калориметрич. опыта, основанная на определении изменения т-ры газа, про-

пускаемого через калориметр с постоянной скоростью. Одновременно измеряется и т-ра образца. Измерены теплоемкости воздуха, Ar и CO<sub>2</sub>, теплоты плавления Pb, In, Cd, Hg, Ag, Tl, Bi, Zn и Sn; согласно с литературными данными хорошее. Определены кривые температурного содержания сплавов Bi-Sn (60–400°), Ag-Pb (100–1050°) и мягкой стали (200–1100°). Часть VII В. Колесов

38574. Термодинамические измерения в смесях этилбензола с толуолом и метилэтилкетонем. Арм, Хюгли, Зигнер (Thermodynamische Messungen an Gemischen von Äthylbenzol mit Toluol und Methyläthylketon. Arm H., Hügli F., Signer R.), Helv. chim. acta, 1957, 40, № 5, 1200—1205 (нем.)

Экспериментально определены энтальпия смешения, общее и парц. давление, а также плотность бинарных смесей этилбензола с метилэтилкетонем и толуолом. Полученные данные сведены в таблицы.

38875. Теплоты сгорания. VI. Теплоты сгорания некоторых аминокислот. Цудзуки, Хант (Heats of combustion. VI. The heats of combustion of some amino acids. Tsuzuki Toshio, Hunt Herschel), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 12, 1668 (англ.)  
В описанном ранее калориметре (Kibler G. M., Hunt H., J. Phys. Chem., 1949, 53, 955), с использованием термисторов для измерения т-ры (термометрич. чувствительность  $\sim 0,0002^\circ$ ), определены при  $25^\circ$  теплоты сгорания ( $Q_v$ ) *l*-глутамина  $614,80 \pm 0,15$ , *l*-глутаминовой к-ты  $537,01 \pm 0,18$ ; *l*-валина  $697,93 \pm 0,13$  и *l*-лейцина  $853,08 \pm 0,06$  ккал/моль. В. Колесов

38876. Номограмма теплотворной способности паров бензола. *Nomogram for the calorific value of benzole vapour*. Mapstone Geo E.), *Industr. Chemist*, 1955, 31, № 366, 358, 359 (англ.).

3877. Химия серы. 40. К термохимии сульфанов. Энтальпии образования и энергии связей. Фехер, Винкхаус (Beiträge zur Chemie, des Schwefels. 40. Zur Thermochemie der Sulfane. Bildungsenthalpien und Bindungsenergien. Fehér F., Winkhaus G.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1957, 292, № 4, 210—223 (нем.).

Экспериментально определены теплоты ( $Q_p$ ) р-ций:  
 $H_2S_n$  (жидк.) =  $H_2S$  (газ) +  $(n-1)S$  (ромбич.). Р-ции

осуществлялись в специально изготовленной бомбе; катализатор — морской песок с примесью  $MgO$ . При  $20^\circ$  и  $1 \text{ атм } Q_p$  и вычисленные из них  $\Delta H$  (обр.) жидких и газообразных сульфатов соответственно равны, в  $\text{ккал/моль}$ :  $H_2S_2 + 0,59 \pm 0,15$ ,  $-4,21$  и  $+3,83$ ;  $H_2S_3 + 1,35 \pm 0,17$ ,  $-3,45$  и  $+7,38$ ;  $H_2S_4 + 1,93 \pm 0,24$ ,  $-2,87$  и  $+10,61$ ;  $H_2S_5 + 2,43 \pm 0,26$ ,  $-2,37$  и  $+13,85$ ;  $H_2S_6 + 2,93 \pm 0,28$ ,  $-1,87$  и  $+17,08$ . Энергии связей  $E_{S-S}$  и  $E_{S-H}$ , вычисленные по полученным эксперим. данным, постоянны для всех изученных сульфатов, что подтверждает их цепную структуру;  $E_{S-S} = 63,2$  и  $E_{S-H} = 83,1 \text{ ккал/моль}$ . Сообщение 39 см. РЖХим, 1958, 35393.

38878. Предсказание равновесия в тройных жидких системах по данным для бинарных систем. Кенни (Prediction of ternary liquid-liquid equilibrium from binary data. K e n n y J. W.), Chem. Engng Sci., 1957, 6, № 3, 116—122 (англ.; рез. франц.)

Измерено общее давление пара бинарных систем бензол (I) — изоктан (II), I — фурфурол (III), II — III, CCl<sub>4</sub> — уксусная к-та, а также 6 смесей I — II — III. На основе этих данных построены кривые коэф. активности — состав, термодинамич. согласованность которых подтверждена методом Редлиха и Кистера. Данные бинарных систем использованы для расчета равновесия в тройной системе I — II — III по ур-ниям

ван-Лаара и полуэмпирич. методам Гильдебранда и Шейбеля — Фридлянда (Scheibel E. G., Friedland D. Ind. Eng. Chem., 1947, 39, 1329). Применение ур-ний ван-Лаара дает распределение в тройной системе, которое отклоняется от эксперим. данных на 1—2 мол. % I в богатой II фазе. Распределение, рассчитанное методом Гильдебранда, более точно, но оно указывает на наличие мол. солютропа, которого не существует в действительности. Ю. Третьяков

38879. **Определение давления насыщенного пара некоторых душистых веществ.** VI. Серпинский В. В., Войткевич С. А., Любошиц Н. Ю., Ж. физ. химии, 1957, 31, № 6, 1278—1284 (рез. англ.) Измерены при 12—60° давления насыщ. пара (р) бензиолового спирта (I), *n*-трет-бутилциклогексилата (II), бензилбензоата (III),  $\alpha$ - и  $\beta$ -ионона (IVa и IVb соответственно), эвгенола (V) и изовэгнола (VI). Методика измерений осталась прежней (сообщение V, см. РЖХим, 1957, 18463). Рассчитаны константы  $A$  и  $B$  уравнения  $\lg p = -A/T + B$  и теплоты испарения в ккал/моль соответственно: I 3214; 9,838, 14,7; II 3333; 9,847; 15,2; III 4057; 10,115; 18,6, IVa 3528; 10,036; 16,1; IVb 3605; 10,085; 16,5; V 3455; 9,726; 15,8; VI 3656; 9,924; 16,7. Для изомерных соединений переход от в-в с изолированными двойными связями (IVa, V) к молекулам с сопряженными связями (IVb, VI) приводит к усилению межмолекулярных связей и понижению давления пара. Ю. Заверняев

38880. Равновесие жидкость — газ в системе ацетальдегид — метан при высоких давлениях. Циклис Д. С., Шварц Я. Д., Ж. физ. химии, 1957, 31, № 10, 2302—2305 (рез. англ.)

Растворимость метана (I) в ацетальдегиде (II) определена при 1, 20 и 40° и 10–90 атм. Растворимость II в сжатом I определена при 1, 20 и 40° и 10–110 атм. Содержание II в газовой фазе определялось серноокислым гидросиламином. Содержание II в жидкой фазе находилось взвешиванием после откачки из нее I при –80°. Растворимость I в II хорошо передается ур-нием Кривежского и Ильинской (Кривежский И. Р., Фазовые равновесия в растворах при высоких давлениях. ГХИ. 1952). Растворимость II в сжатом I удовлетворительно (с отклонениями 10–15%) описывается ур-нием Кривежского — Хазановой (Ж. физ. химии, 1939, 13, 106). С. Бык

38881. **Изотермические фазовые диаграммы жидкость — пар, полученные статическим методом при помощи спектроскопического анализа.** Шан, Варпани, Билеш (Isothermal vapour-liquid phase diagrams determined statically by means of spectroscopic analysis. Schay G., Varsányi G., Billes F.), Period. polytech., 1957, 1, № 2, 131—140 (англ.).

Описан метод исследования изотермич. равновесия жидкость — пар в статич. условиях с применением УФ-спектроскопии для анализа паробразной фазы. Приведена простая схема прибора для изучения равновесия; прибор снабжен плоскостопараллельными кварцевыми окошками и позволяет проводить анализ паробразной фазы без отбора проб. Кратк. анализ паробразной фазы при помощи измерений спектров поглощения проводился по описанной ранее методике (РЖХим, 1956, 26034). Предложены ф-лы, позволяющие на основании спектроскопич. измерений вычислять парц. давления паров компонентов  $p_i$  и их коэф. активности  $\gamma_i$  в жидкой фазе. Равновесие жидкость — пар в системе бензол-хлорбензол исследовано при 26°: вычислены значения  $p_i$  и  $\gamma_i$ . Построены графики:  $p_i = f(x_i)$ ;  $\lg \gamma_i = f(\lg x_i)$  и  $P = f(x_i; y_i)$ ; где  $P$  — общее давление в системе,  $x_i$  и  $y_i$  — составы жидкой и паробразной фаз. Проверка эксперим. данных по ур-нию Гиббса — Дюгема показала их термодинамич. соответствие.

С. БЫ



**38882. Азеотроп монохлордифторметана и дихлордифторметана.** Эйсман (The azeotrope of monochlorodifluoromethane and dichlorodifluoromethane. Eiseman B. J., Jr., J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 22, 6087 (англ.))

Измерены т-ры кипения системы  $\text{CHF}_2\text{Cl}$  (I) —  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  (II). Минимальной т-рой кипения (около  $-41,4^\circ$ ) обладает смесь, содержащая  $\sim 25$  вес. % II. Существование азеотропа подтверждено фракционированием смеси, содержащей 58,2% II и 41,8% I, на низкотемпературной колонке Подбильяка. Содержание II в пробах дистиллята, найденное по плотности газовой фазы, было в пределах 24,5—26,7%; метод ИК-спектроскопии показал содержание II в дистилляте от 25 до 29 вес. %.

С. Бык

**38883. Равновесие жидкость — пар в тройной системе ацетон — этилметилкетон — циклогексан.** Курманадха-Рао, Кришнамурти, Венката-Рао (Ternary vapour-liquid equilibria system: acetone-ethyl methyl ketone-cyclohexane. Kurmanadha Rao K. V., Krishnamurty V. V. G., Venkata Rao C., J. Appl. Chem., 1957, 7, № 10, 535—543 (англ.))

Равновесие исследовано при 760 мм рт. ст. с помощью прибора Кольбуна. Тройная азеотропная смесь не обнаружена. Для 36 исправленных значений  $T-x-y$  вычислены  $\lg(\gamma_1/\gamma_2)$  и  $\lg(\gamma_2/\gamma_3)$  по ф-ле  $\lg(\gamma_i/\gamma_j) = \lg a_{ij} + \lg(P_j^s/P_i^s)$ , где  $a_{ij}$  — относительная летучесть системы из  $i$ -го и  $j$ -го компонентов,  $\gamma$  — коэф. активности. Термодинамич. состоятельность эксперим. данных проверена при помощи ур-ния, предложенного ранее (РЖХим, 1956, 64437) авторами. На основании ур-ния, указанного ранее (Herington E. F. G., J. Appl. Chem., 1952, 2, 11) путем его комбинации с ур-нием Гиббса-Дюгема получена ф-ла, также позволяющая устанавливать термодинамич. состоятельность эксперим. данных. Рассмотрены различные полумпирич. методы коррелирования коэф. активности. Проведено коррелирование значений  $\gamma$  для исследованной системы при найденном среднем значении константы видоизмененного ур-ния Маргулеса  $C_i = 0,5$ . Установлено хорошее совпадение эксперим. величин  $T-x-y$  и вычисленных при помощи скоррелированных по Маргулесу значений  $\gamma$ . С. Бык

**38884. Равновесие жидкость — пар в тройных системах.** Система этилметилкетон — бензол — циклогексан. Дакшинамурти, Венката-Рао (Ternary vapour-liquid equilibria: system ethyl methyl ketone-benzene-cyclohexane. Dakshinamurty P., Venkata Rao C., J. Appl. Chem., 1957, 7, № 12, 654—659 (англ.))

Равновесие жидкость — пар в тройной системе этилметилкетон (I) — бензол (II) — циклогексан (III) исследовано в изобарич. условиях при давл. 760 мм рт. ст. Измерения проводились на описанном ранее (РЖХим, 1957, 18648) приборе типа Кольбуна. Анализ равновесных фаз проводился путем прецизионного измерения показателя преломления тройной системы и той же системы после полного экстрагирования из нее этилметилкетона водой. На основании эксперим. данных вычислены коэф. активности ( $\gamma$ ) компонентов. Описанным ранее методом (Wohl K., Trans. Amer. Inst. Chem. Engrs., 1946, 42, 215) с подстановкой 6 бинарных и одной тройной константы в ур-ние Маргулеса, получены ф-лы для вычисления  $\lg\gamma_1$ ,  $\lg\gamma_2$  и  $\lg\gamma_3$ . Среднее расхождение между эксперим. и вычисленными значениями  $\gamma \approx 3\%$ . Исследованная система не образует тройного азеотропа. Показана возможность применения I в качестве разделяющего агента в процессе азеотропной перегонки с целью разделения системы II—III.

С. Бык

**38885. Равновесие жидкость — пар в системе пентанон — вода.** Альбанези, Паскуон, Дженони (Equilibrio liquido-vapore del sistema pentanone-acqua. Albanesi G., Pasquon G., Genoni P., Chimica e industria, 1957, 39, № 10, 814—812 (итал.))

Равновесие жидкость — пар в системе циклопентанон (I) — вода исследовано при давл. 760 мм рт. ст. Опыты проводились в описанном ранее (Smith T. E., Bonner R. F., Industr. and Engng. Chem., 1949, 41, 2807) приборе для исследования равновесия жидкость — пар в ограниченно растворимых системах. Приведена схема прибора, излагается методика определения I, даны диаграммы  $t-x$  и  $y-x$ . Обнаружен азеотроп с т. кип.  $94,6^\circ$  состава 76,44 мол. % воды и 23,56% I. При т-ре кипения азеотропа система ограничено растворима в широком интервале конц-ий компонентов. Коэф. активности ( $\gamma$ ) вычислены на основании полученных равновесных данных, а также при помощи ур-ний Ван-Лаара и Маргулеса (с использованием азеотропных данных). Оба метода (Ван-Лаара и Маргулеса) не могут быть непосредственно применены к исследованной системе, хотя метод Маргулеса и дает более удовлетворительный результат.

С. Бык

**38886. Равновесие жидкость — пар в системе ацетат — трихлорэтилен.** Раджа-Рао, Курманадха-Рао, Венката-Рао (Vapour-liquid equilibria of ethyl acetate-trichloroethylene system. Raja Rao M., Kurmanadha Rao K. V., Venkata Rao C., J. Appl. Chem., 1957, 7, № 12, 666—671 (англ.))

Равновесие жидкость — пар системы этилацетат — трихлорэтилен исследовано в изобарич. (760 и 700 мм рт. ст.) и изотермич. (70, 65 и  $60^\circ$ ) условиях. Приведена схема прибора, являющегося несколько видоизмененной конструкцией Кольбуна. Анализ равновесных фаз проводился рефрактометрически. Вычислены коэф. активности ( $\gamma$ ) и относительные летучести ( $\alpha$ ) компонентов. Величина  $\alpha$  в пределах ошибок остается постоянной. Величина  $\gamma$  очень близка к 1 для всех исследованных т-р и давлений. Проверка полученных эксперим. данных по Редлиху и Кистеру [ $\lg\gamma_i/\gamma_j = f(x)$ ] и по Отмеру и Джильтонту [ $\lg\gamma = f(\lg P)$  при  $x_1 = \text{const}$ ] показала, что исследованную систему можно рассматривать как идеальную.

С. Бык

**38887. Парциальные давления аммиака, воды и диоксида углерода над карбонатными медно-аммиачными растворами.** Циклис Д. С., Кофман А. Н., Хим. пром-сть, 1957, № 5, 277—279

Определены парц. давления ( $\bar{p}$ )  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  над медно-аммиачными р-рами, содержащими различные кол-ва  $\text{Cu}$ ,  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$ , при т-рах от 10 до  $60^\circ\text{C}$ . Полученные зависимости могут быть выражены ур-нием  $\lg \bar{p} = A - \Delta H / 4,575 T$ , где  $T$  — т-ра,  $^\circ\text{K}$ ,  $\Delta H$  — теплота испарения из р-ра,  $A$  — константа. Приведены значения  $\Delta H$ , вычисленные из эксперим. данных. Установлено, что  $\bar{p}$  для всех компонентов в значительной степени зависит от состава р-ра, причем влияние состава наиболее сильно сказывается на  $\bar{p}_{\text{CO}_2}$ . Сравнение данных для р-ров разного состава показало, что с ростом конц-ии  $\text{CO}_2$  в р-ре  $\bar{p}_{\text{CO}_2}$  возрастает, а  $\bar{p}_{\text{NH}_3}$  падает. Чем меньше в р-ре  $\text{Cu}$ , тем больше (при одинаковой конц-ии  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$ ) должны быть давления этих компонентов. А. Р.

**38888. К термодинамической теории фазовых переходов второго рода в твердых растворах.** Криг-глаз М. А., Смирнов А. А., Сб. научн. работ Ин-та металлофиз. АН УССР, 1957, № 8, 65—69

Получены аналогичные соотношениям Эренфеста соотношения между скачками производных от  $\Phi$  по  $T$  и  $P$ , с одной стороны, и скачками  $\partial^2\Phi/\partial c_A^2$ ,  $\partial^2\Phi/\partial c_A \partial P$ ,  $\partial^2\Phi/\partial c_A \partial T$  — с другой ( $c_A$  — ат. конц-ия компонента А

бинарного твердого р-ра А — В); напр.,  $\Delta C_p \Delta (\partial V / \partial c_A) = T_0 V \Delta \alpha \Delta (\partial S / \partial c_A)$ . Далее получена ф-ла  $\partial \eta^2 / \partial c_A = (a/A_0) (\partial T_0 / \partial c_A)$ , где  $\eta$  — параметр дальнего порядка,  $a/A_0$  — коэф. в разложении  $\Phi = \Phi_0 + (a/2)(T - T_0)^2 + (A_0/4)\eta^4 + \dots$ . Показано, что при малых  $|c_A - c_{A_0}|$ , где  $c_{A_0}$  соответствует кривой перехода,  $\eta \sim (c_A - c_{A_0})^{1/2}$ , а если  $c_A = \text{const}$ , то  $\eta \sim (P - P_0)^{1/2}$ . В. Урбах

38889. О противоречиях в термодинамической теории фазовых переходов второго рода. Мохнаткин М. П., Ж. физ. химии, 1957, 31, № 10, 2371—2372

Подвергнута критике теория фазовых переходов Л. Д. Ландау. Указано, что разность производных  $\partial S / \partial T$  для низкотемпературной и высокотемпературной фаз не зависит от выбора теории фазовых переходов: «скачки» получаются одинаковыми для разрывных и для «непрерывных» переходов (т. е. переходов 1-го и 2-го рода).

В. Урбах  
38890. Два новых явления при фазовых превращениях второго рода. Яковлев И. А., Великие Т. С., Успехи физ. наук, 1957, 63, № 2, 411—433  
Обзор эксперим. данных и теоретич. трактовка явления опалесценции при  $\alpha \rightarrow \beta$ -превращении кварца и аномального поглощения звука при  $\lambda$ -переходах в жидком гелии и сегнетовой соли. Теоретич. рассмотрение проведено на основе теории фазовых переходов 2-го рода Л. Д. Ландау. Библ. 25 назв. В. Урбах

38891. Кинетика кристаллизации при постоянной температуре и постоянном пересыщении. Козловский М. И., Кристаллография, 1957, 2, № 6, 760—769  
Путем многократного фотографирования через определенные промежутки времени кристалла сегнетовой соли, растущего в р-ре при постоянных пересыщении и т-ре, определена линейная скорость роста (ЛСР) граней. Экспериментально проверено, что при постоянных условиях кристаллизации ЛСР остается постоянной. Выведены ф-лы для колич. описания роста кристалла типа сегнетовой соли, пользуясь которыми можно вычислить условия и время зарастания граней, скорость кристаллизации и объем кристалла, как функцию времени.

М. Баранаев  
38892. Рост кристаллов металлического серебра. Механизм и кинетика. Кортни (Crystal growths of silver metal. Mechanism and kinetics. Courtney Welby G.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 6, 1349—1356 (англ.)

Микроскопические наблюдения роста кристаллов Ag, вытесняемого 2-валентным Fe из водн. р-ра перхлората, показали, что выделяющийся металл образует «усы» и «папоротники», которые растут со скоростью, переменной по величине и направлению. Линейная скорость роста усов не зависит от пересыщения. Следовательно, вопреки классич. теории величина крит. поверхности зародышей также не зависит от пересыщения. Автор объясняет это значительным избытком поверхностной энергии у малых зародышей.

М. Баранаев  
38893. Гистерезис превращения кобальта в тонких пленках. Стейделмейер, Хок (Hysteresis of the cobalt transformation in thin films. Stadelmaier H. H., Hock R. C.), Asta Metallurgica, 1956, 4, № 2, 223—224 (англ.)

Исследовалась зависимость величины гистерезиса полиморфного превращения Co от толщины пленки. Пленки различной толщины получались напылением Co (98—99%) в вакууме при 380°. Зерна были ориентированы направлением [0001] перпендикулярно поверхности стекла. Толщина пленок определялась взвешиванием. За верхнюю т-ру гистерезиса принималась

т-ра, при которой появлялись первые (200) линии куб. фазы, за нижнюю — т-ра, при которой не оставалось следов куб. фазы. Найдена гиперболич. зависимость между величиной гистерезиса и толщиной пленки. Энергия гистерезиса, рассчитанная по наклону прямой гистерезис — обратная величина толщины, оказалась равной 1000 эрг/см<sup>2</sup>, что находится между значениями свободной поверхностной энергии металла и энергии поверхности металл — стекло. Е. П.

38894. Графический расчет локального состава в трехкомпонентных сплавах переменной концентрации. Палатник Л. С., Федоров Г. В., Изв. АН СССР. Отд. техн. н., 1957, № 9, 119—120

Предложен графич. способ расчета конц-ий в 3-компонентных системах переменного состава, полученных методом испарения и конденсации в вакууме. По экспериментально определенным функциям распределения компонентов строятся 2 семейства кривых, вдоль которых остаются постоянными отношения конц-ий двух компонентов к 3-му ( $c_{13} = p_1/p_3$ ,  $c_{23} = p_2/p_3$ ). По ф-лам  $p_1 = c_{13}/(1 + c_{13} + c_{23})$ ,  $p_2 = c_{23}/(1 + c_{13} + c_{23})$ ,  $p_3 = 1/(1 + c_{13} + c_{23})$  находится состав сплава в данной точке коллектора или вычисляются отношения  $c_{13}$  и  $c_{23}$ , определяющие положение точки с заданным составом на коллекторе. П. Ф.

38895. Вязкие и электрические свойства жидких бинарных сплавов и их связь со структурой жидкости. Белащенко Д. К., Ж. физ. химии, 1957, 31, № 10, 2269—2277 (рез. англ.)

Цель работы — по измеренным кинематич. вязкости  $\nu$  и уд. электросопротивлению  $\chi$  ряда двойных систем определить наиболее вероятные характерные черты ближнего порядка в соответствующих жидкостях. 1. Система Sb — Sn исследована до 900° с содержанием Sb 0; 27,2; 36,4; 43,3; 55,5; 66,3 ат. %; изотермы  $\nu$  и  $\chi$  являются волнообразными кривыми, имеющими седловину в области конц-ий 35—65 ат. % Sn. Энергия активации вязкости в зависимости от состава обнаруживает небольшой максимум при 50—60% Sn. На основании полученных данных выдвигается предположение, что атомное размещение в исследованных жидкостях отличается от беспорядочного. 2. Система Cd — Sb с содержанием Cd 100; 78; 58; 48; 37,6; 17,93 вес. % исследована до 700°. Изотермы  $\nu$  имеют при 40—50 ат. % Sb максимум, резко выраженный при 450—550° и постепенно сглаживающийся при повышении т-ры. Данные свидетельствуют о том, что после плавления сплавов, близких к 50 ат. % Sb, в жидкой фазе продолжает сохраняться в какой-то мере решетка соединения CdSb; при повышении т-ры остатки решетки разрушаются. Частичное разложение CdSb происходит уже в самом процессе плавления, вследствие чего некоторое кол-во валентных электронов поступает в электронный газ, и сопротивление при плавлении уменьшается (исключение: сплав с 20 ат. % Sb). Состояние жидких сплавов системы Cd — Sb при охлаждении отлично от состояния этих же сплавов при нагревании: наблюдается гистерезис как  $\nu$ , так и  $\chi$ . В жидкости могут, по-видимому, существовать состояния, термодинамически неустойчивые по отношению к стабильному состоянию данной жидкости; переход из одного состояния в другое происходит за время порядка 1 часа. 3. Система Bi — Tl с содержанием Tl 21; 38; 55,5; 72; 89 и 100 ат. %. У этой системы  $\nu$  не подчиняется экспоненциальному закону. Из свойств гистерезисных петель можно заключить, что в жидком Tl при 350—400° идет процесс изменения ближнего порядка, сопровождающийся относительным увеличением  $\nu$  и  $\chi$  при нагреве и обратными явлениями при охлаждении. Вплоть до 600° в жидкости продолжает существовать заметная корреляция. 4. Системы Pb — Tl. Состояние этих сплавов



близко к идеальному. 5. Системы Fe—Ni обнаруживают заметную корреляцию. 6. Монотонность изменения свойств системы Cd—Cu изменяется в области, соответствующей соединению  $Cd_3Cu_2$  ( $\delta$ -фаза); авторы объясняют эту аномалию тем, что после плавления электронных соединений (в особенности с решеткой типа  $\gamma$ -латуни) в жидкости сохраняется ближний порядок, свойственный структуре соответствующей фазы. Эта структура в некоторой степени сохраняется при нагревании. Из всех исследованных систем только у 1-й и 6-й не обнаружено гистерезиса.

В. Цукерман

**38896.** К методике исследования простых тройных систем с одной простой эвтектикой. Малиновский М. А., Тр. Ленингр. политехн. ин-та, 1957, № 188, 90—92

В развитие метода Петрова (Ж. физ. химии, 1940, 14, 1498) автор предлагает способ ориентировочного построения моновариантных линий и изотерм эвтектич. тройной системы (в отсутствие твердых р-ров и двойных соединений) путем эксперим. изучения лишь трех разрезов, проходящих либо через вершины треугольника, либо параллельно его сторонам при условии, что боковые системы известны.

Н. Домбровская

**38897.** Исследование диаграмм состояния с помощью экзэлектронной эмиссии. Фучик, Линтнер, Шмид (Verfolgung von Zustandsdiagrammen mit Hilfe von Exoelektronen. Futschik Friedrich, Lintner Karl, Schmid Erich), Anz. Österr. Akad. Wiss. Math.-natur.-wiss. Kl., 1955, 92, № 1—15, 207—208 (нем.)

Предлагается использовать электронную эмиссию, возникающую при кристаллизации, для исследования диаграмм состояния. Опыты по получению диаграмм состояния системы Pb—Zn этим методом дали результаты, совпадающие с результатами классич. методов.

М. К.

**38898.** Проверка уравнения Г. М. Панченкова (Зависимости коэффициента вязкости от температуры для двойных жидких смесей). Довженко Ф. П., Ж. физ. химии, 1957, 31, № 11, 2517—2521 (рез. англ.)

Измерены плотности ( $\rho$ ) и вязкости ( $\eta$ ) двойных жидких смесей  $CCl_4$  (I)— $C_6H_6$  (II);  $I-CHCl_3$  (III);  $C_2H_5OH$  (IV)—III;  $C_6H_5N(CH_3)_2$  (V)— $C_6H_5NH_2$  (VI); V—II; IV—изо- $C_4H_9OH$  (VII); VI— $C_6H_5NO_2$  (VIII);  $C_6H_5OH$  (IX)—VIII. Исследования проводились при 5—50°, через каждые 5° при конц-ях 0—100%. Ур-нию Бачинского удовлетворяют смеси I—III; I—II; II—V и VIII—XI. Ур-нию типа Френкеля—Андрэе удовлетворяют смеси V—VI и VI—VIII. Предложенное ранее (Ж. физ. химии, 1950, 24, 1390) ур-ние Панченкова  $\eta_c = A \rho^{1/2} T^{1/2} [\exp \epsilon_c / RT - 1]$  хорошо описывает  $\eta$  исследованных смесей. Расхождение между эксперим. и вычисленными по Панченкову значениями  $\eta < 1\%$ . Для жидкостей с одинаковым типом мол. структуры показано, что с возрастанием энергии связи между молекулами ( $\epsilon_c$ ) величина  $\eta$  увеличивается. Полученные результаты подтверждают высказанное ранее А. З. Голиком (Укр. хим. ж., 1949, 14, 34) положение, что  $\eta$  тесно связана с мол. структурой жидкости.

С. Бык

**38899.** Об эвтектических диаграммах плавкости двойных систем. Сообщение II. Сумарокова Т. Н., Перминова Д., Изв. АН КазССР. Сер. хим., 1957, вып. 1, 12—18

С целью подтверждения применимости ур-ния Шредера к кривым ликвидуса двойных систем изучены кривые охлаждения систем нафталин (I)— $n$ -дихлорбензол (II), I— $n$ -дибромбензол (III) и I—дифениламин (IV). Показано, что ур-ние Шредера

применимо к описанию кривых ликвидуса во всем интервале конц-ий для систем I—II и I—III. Отклонение от ур-ния Шредера для ветви кристаллизации I в системе I—IV вызвано ассоциацией IV. Сообщение I см. РЖХим, 1958, 35385.

**38900.** Теплопроводность тройной смеси He—Ar—Xe (Thermal conductivity of He—Ar—Xe ternary mixture. Saxena S. C.), J. Chem. Phys., 1956, 25, № 2, 360—361 (англ.)

Используя описанную (РЖХим, 1957, 65607) аппаратуру, автор определил величины теплопроводности смесей He—Ar—Xe при 38°. Полученные данные находятся в хорошем соответствии со значениями, рассчитанными по ур-нию, выведенному автором и Саваста (РЖХим, 1958, 16955).

Н. Афонский

**38901.** О возможности применения трития для радиографического исследования распределения водорода в титане и цирконии. Брук Б. Н., Николаев Г. И., Докл. АН СССР, 1957, 116, № 1, 78—80

Авторадиограммы образцов Ti и Zr получены насыщением их смесью трития (I) с  $H_2$  до конц-й 700—1000 мл газа на 100 г металла. I с активностью 12  $\mu$ кури на 1 мл газа вводился в дегазированный в вакууме металл при т-ре выше точки превращения  $\alpha \rightarrow \beta$ . Радиографирование насыщ. I образцов Ti и Zr производилось на ядерной пленке НИКФИ типа МР в течение 20—30 суток. В технически чистом Ti обнаружен структурный рисунок, связанный с наличием гидридов Ti. Процесс фазовой перекристаллизации сплава совершается по типу видманштеттовой структуры, подчиняющейся принципу наибольшего ориентационного и размерного соответствия. Это должно вследствие хрупкости гидрида Ti приводить к резкому снижению пластич. свойств сплава и повышению чувствительности его к надрезу. Показана весьма малая растворимость  $H_2$  в  $\alpha$ -фазе при комнатной т-ре. При снятии авторадиограммы Zr также обнаружена структурная составляющая гидрида Zr, в полной структурной аналогии систем Ti—H и Zr—H не наблюдается. С помощью I изучено распределение  $H_2$  при сварке Ti. Переход  $H_2$  из основного металла в металл сварного шва осуществляется равномерно, без сосредоточения гидридной фазы на границе сплавления.

А. Грановская

**38902.** О применимости метода микротвердости к исследованию двойных и тройных диаграмм состояния металлических систем. Глазов В. М., Вигдорович В. Н., Корольков Г. А., Ж. физ. химии, 1957, 31, № 8, 1891—1897 (рез. англ.)

На основании анализа эксперим. данных предложено физ.-хим. обоснование применения метода микротвердости (МТ) для определения границ фазовых областей. Указан ряд преимуществ метода МТ по сравнению с микроскопич. и рентгеноструктурными методами. Предложены «реальные» диаграммы состав—МТ с учетом микрогетерогенизации твердого р-ра. Показано, что микрогетерогенность не препятствует построению кривой растворимости по измерению МТ кристаллов твердого р-ра. Обязательным условием применимости метода МТ является равновесность сплавов двухфазной области в отношении состава. Достижение равновесия в отношении структурного распределения второй фазы не существенно. Описана методика построения поверхностей ограниченной растворимости в тройных системах, а также солидуса двойных и тройных систем. Для построения солидуса наряду с изотермами используются политермы МТ.

Ю. Варшавский

**38903.** О структурных особенностях жидких сплавов некоторых двойных систем. Белащенко Д. К., Докл. АН СССР, 1957, 117, № 1, 98—101

Измерены кинематич. вязкость ( $\nu$ ) и электросопр-

твление ( $\alpha$ ) жидких сплавов двойных систем Sb—Sn (I), Cd—Sb (II), Cd—Cu (III), Pb—Ti (IV), Bi—Ti (V), Fe—Ni (VI); описана методика эксперимента. Вид изотерм  $\chi$  в зависимости от концентрации для сплавов системы II позволяет утверждать, что после плавления сплавов, близких к CdSb, в жидкой фазе сохраняется упаковка атомов, близкая к структуре соединения CdSb, которое диссоциирует при повышении т-ры. При понижении т-ры отмечено увеличение  $\chi$ . Заметный гистерезис наблюдается у сплава с 50 ат. % Cd. Гистерезисные явления отмечены также у жидких сплавов системы IV и V. При выдержке расплава при т-ре 650—670° (сплав системы V с 72% Ti) гистерезис исчезает, что говорит о возможности существования в ряде случаев устойчивых в течение некоторого промежутка времени метастабильных состояний расплава. В системе III отмечено влияние соединения  $Cd_2Cu$ , выражающееся в нарушении монотонности кривых  $\chi$  и  $\rho$ . В системах II, IV и V форма изотерм  $\chi$  напоминает форму кривых ликвидуса. В системах I, V и VI отмечено приближение  $\chi$  сплава в точке равновесия к среднему значению  $\chi$  компонент.

Л. Витинг  
38904. Техника равных давлений в применении к определению фазовых диаграмм систем серебро — кадмий и медь — кадмий. Рейсон, Александер (Isopiestic techniques applied to phase diagram determination in the systems silver—cadmium and copper—cadmium. Rayson H. W., Alexander W. A.), Canad. J. Chem., 1957, 35, № 12, 1571—1575 (англ.)

Описаны 2 метода установления фазовых границ диаграммы состояния для сплавов, один из компонентов которых весьма летуч по сравнению с другим. 1. В 2 кварцевых трубках помещаются в виде опилок соответственно нелетучий компонент и сплав, относящийся к 2-фазной области. Обе трубки помещаются рядом в запаянной ампуле в печь. Вследствие обмена летучим компонентом через газовую фазу вес каждого сплава изменяется. Через определенные промежутки времени образцы извлекаются и взвешиваются. По форме кривых зависимости веса образцов от времени можно установить положение предела растворимости (для системы Cu—Cd 2,3—2,5% Cd. 2. Более точный метод отличается тем, что в 2 трубки помещаются двойные сплавы разных систем (с общим летучим компонентом) и исследуются их равновесные составы (хим. методом или по взвешиванию). График зависимости равновесных составов сплавов одной системы от состава сплавов другой позволяет в большинстве случаев установить положение фазовых границ диаграммы состояния обеих систем сразу. Обсуждаются случаи, когда этого сделать нельзя. Определены границы фазовых областей в системах Cd—Ag и Cd—Cu при 610°.

Д. Белащенко  
38905. О строении системы титан — галлий. Андерко, Цвиккер (Beitrag zur Konstitution des Systems Titan—Gallium. Anderko Kurt, Zwicker Ulrich), Naturwissenschaften, 1957, 44, № 19, 510 (нем.)

Металлографическим и рентгеноструктурным методами исследованы сплавы Ti—Ga от 0 до 30 ат. % Ga при 700—1100°. По полученным данным построена диаграмма состояния системы. В области 75 ат. % Ti образуется упорядоченная фаза  $\alpha_2$ , обладающая гексагон. структурой типа  $Mg_2Cd$ . Параметры решетки:  $a$  5,76;  $c$  4,64 Å при 24 ат. % Ga. Микротвердость фазы  $\alpha_2$  от 400 до 500 кг/мм<sup>2</sup>. С возрастанием содержания Ga в области  $\alpha$ -фазы параметры решетки уменьшаются; отношение осей увеличивается;  $\alpha \rightarrow \beta$ -переход Ti сдвигается к более высоким т-рам. Отме-

чено, что добавки Al, Ga, Ge повышают, In, Sn, Pb — понижают т-ру  $\alpha \rightarrow \beta$ -перехода Ti. Ю. Варшавский 38906. Диаграммы состояния сплавов титан—лантан и титан—церий. Савицкий Е. М., Бурханов Г. С., Ж. неорганич. химии, 1957, 2, № 11, 2609—2616

Сплавы готовились запрессовыванием La и Ce в Ti-стружку и проплавлением в дуговой печи в атмосфере He при 200 мм рт. ст. После гомогенизирующего отжига в течение 40 час. при 850° производился металлографич. анализ. La и Ce дают с Ti ограниченные твердые р-ры; предельная растворимость La в  $\alpha$ -Ti составляет при 20° 2,02 вес. %, Ce 2,0 вес. %. При увеличении содержания La и Ce появляется новая  $\gamma$ -фаза. La и Ce значительно повышают т-ру полиморфного превращения Ti. Предел растворимости в  $\alpha$ -Ti повышается с т-рой и составляет при 900° для Ce 4,75 вес. %, для La 4,97 вес. %. Растворимость La при 1520° в  $\beta$ -Ti 4,2 вес. %, для Ce при 1450° 5,4 вес. %. Методом микроструктурного фазового анализа показано наличие перитектоидной р-ции  $\beta + \gamma \rightleftharpoons \alpha$  для сплавов Ti—La при 900° и сплавов Ti—Ce при 915°. Эти результаты получены также при снятии дилатометрич. кривых. Небольшие добавки La и Ce значительно измельчают структуру сплавов и повышают их твердость и электросопротивление. Предельно насыщ. La или Ce твердый р-р при 20° обнаруживает приблизительно двукратное увеличение твердости по сравнению с йодидным Ti. Рентгеноструктурный анализ порошков также показал наличие твердых р-ров La и Ce в Ti. Добавки La и Ce вызывают снижение т-ры начала плавления сплавов. При добавках La к Ti свыше 4 вес. % и добавках Ce к Ti свыше 5 вес. % т-ры начала плавления не изменяются до 20%-ного содержания La и Ce в сплавах. При 1520° в системе Ti—La и 1450° в системе Ti—Ce устанавливается невариантное равновесие.

А. Грановская

38907. Тройная система титан — серебро — алюминий. Кёстер, Сампайо (Das Dreistoffsystem Titan-Silber-Aluminium. Köster Werner, Sampaio Armando), Z. Metallkunde, 1957, 48, № 6, 331—334 (нем.; рез. англ.)

На основании термич. и рентгенографич. исследований построена в основных чертах диаграмма состояния и поверхность первичной кристаллизации тройной системы Ti—Ag—Al. Структуры двойной системы Ti—Al (включая появляющиеся при охлаждении  $\alpha_1$ - и  $\alpha_2$ -Ti) находятся в равновесии с расплавами, богатыми Ag, а после затвердевания — с Ag и богатыми Ag структурами системы Ag—Al. Дана схема р-ций, протекающих при охлаждении сплавов.

Д. Белащенко

38908. Тройная система титан — ванадий — олово. Кёстер, Хауг (Das Dreistoffsystem Titan-Vanadin-Zinn. Köster Werner, Haug Karl), Z. Metallkunde, 1957, 48, № 6, 327—330 (нем.; рез. англ.)

На основании микроскопич. и рентгенографич. исследований построена тройная диаграмма состояния системы Ti—V—Sn при содержании Sn 0—50 вес. %. В этой области первичная кристаллизация большинства сплавов происходит путем выпадения тройных объемноцентр. куб. твердых  $\beta$ -растворов. В Ti-углу при охлаждении из них выпадает  $\alpha$ -Ti; в остальной области при содержании Sn до 10—20% сплавы остаются гомогенными. При содержании Sn > 10—20% из  $\beta$ -раствора при охлаждении выпадает фаза  $Ti_3Sn$ . Дана схема р-ций, протекающих при охлаждении сплавов.

Д. Белащенко

38909. Исследование фазового состава, строения и границ гомогенности фаз системы ванадий — углерод — кислород. II. К исследованию системы вана-



дий — кислород (нижние окислы ванадия). Гуревич М. А., Ормонт Б. Ф., Ж. неорганической химии, 1957, 2, № 11, 2581—2588

Рентгеновским и хим. анализом исследованы нижние окислы V в области составов  $VO_{1.7}$  — V с целью их корреляции с фазами, возникающими в тройной системе V—C—O. Образцы синтезированы из  $V_2O_5$  и металлич. V в молибденовой печи сопротивления и в электрич. кварцевой вакуумной печи с графитовым нагревателем. При восстановлении фазы  $V_2O_5$ , начиная от состава  $V_2O_{2.74}$  и ниже (до  $\sim VO_{0.7}$ ), последовательно образуются 3 окисные фазы:  $\zeta$ -фаза с куб. объемноцентрир. решеткой,  $a$  2,890—2,910 кХ, найдена в неомнофазных образцах состава в пределах  $VO_{1.37}$ — $VO_{0.93}$ ;  $\delta$ -фаза (фаза VO) с куб. гранецентр. решеткой,  $a$  4,080—4,127 кХ, в образцах состава  $\sim VO_{0.50}$ — $VO_{1.10}$ ;  $\beta$ -фаза с куб. гранецентр. решеткой,  $a$  4,010—4,030 кХ, в образцах состава  $VO_{0.80}$ — $VO_{1.14}$ .  $\zeta$ -Фаза и  $\beta$ -фаза обнаружены впервые. Часть I см. РЖХим, 1958, 3793. А. Грановская

38910. Исследование медного угла системы медь — никель — кремний. Новиков И. П., Даутова Л. И., Ж. неорганической химии, 1957, 2, № 12, 2766—2770

По результатам термич., микроскопич. и фазового рентгеновского анализов и измерения микротвердости построено 6 лучевых политермич. разрезов, проходящих через медный угол диаграммы состояния. Построены изотермич. разрезы при 700—1000°. На разрезах Cu—Ni<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>, Cu—Ni<sub>2</sub>Si и Cu—NiSi в равновесии с твердым р-ром находится фаза на основе хим. соединения Ni<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>; ни одно из хим. соединений Ni с Si не образует квазибинарной системы с Cu. Соединение Ni<sub>2</sub>Si не может находиться в равновесии с твердым р-ром на основе Cu. Л. Витинг

38911. Фазовые соотношения при повышенных температурах в системе Cr—Ni—Mn—N. Уиттенбергер, Рознау, Карни (Elevated temperature phase relationships in the Cr—Ni—Mn—N system. Whittenberger E. J., Rosenow E. R., Carney D. J.), J. Metals, 1957, 9, № 7, Sec. 2, 889—895 (англ.)

Исследовано металлографически и магнитным методом влияние конц-ии четверных сплавов Cr—Ni—Mn—N (в пределах 15—21% Cr, 0—3% Ni, 12—18% Mn, 0,25—0,45% N) на фазовый состав при 1150 и 1260°. Повышение кол-ва Ni и N способствует образованию аустенита (I); Cr сильно, а Mn слабее способствуют образованию  $\delta$ -феррита (II). 0,5% Cr сверх предела стабильности I при 1260° приводят к образованию  $\sim 3\%$  II. Влияние 0,05% N на увеличение кол-ва I при 1260° эквивалентно влиянию 1% Ni. Добавление указанных кол-в N или Ni позволяет увеличить содержание Cr на  $\sim 0,6\%$  без понижения устойчивости I. Повышение содержания Cr и Mn увеличивает растворимость N в стали; так как Mn слабо уменьшает устойчивость I, повышение его конц-ии выгодно. При повышении т-ры от 1150 до 1260° граница между фазовыми областями I и I+II сдвигается к более низким содержаниям Cr (сдвиг  $\sim 0,25\%$  Cr на каждые 56°). При рабочих т-рах ( $\sim 1260^\circ$ ) нержавеющая сталь с 0,10% C, 17,5% Cr, 14,5% Mn, 0,40% N, не содержащая Ni, обладает полностью структурой I. Д. Белащенко

38912. Термограммы, сорбция и всучивание кристаллов флогопита при нагревании до 300°C. Мещик М. С., Тр. Сибирск. физ.-техн. ин-та при Томском ун-те, 1956, вып. 35, 60—69

Описаны термограммы кристаллов флогопита, на которых четко обнаруживаются низкотемпературные энергетич. эффекты. Показано, что эти эффекты свя-

заны с сорбционными процессами, практически обратимыми, и всучиванием кристаллов.

Из резюме автора  
38913. О собирательной кристаллизации периклаза. Тройер (Zur Sammelkristallisation des Periklases. Trojer F.), Radex Rundschau, 1956, № 6, 286—293 (нем.; рез. англ., франц.)

8000 измерений периклаза показали, что при 1000° в микроскопич. участках делается заметной собирательная кристаллизация, которая при 1300° стимулируется появлением расплавленной фазы. Осколки периклаза значительно больше склонны к собирательной кристаллизации, чем периклазовые кристаллы со сферич. поверхностью.

Н. Ш.  
38914. Система окись висмута — окись железа в области от 0 до 55 мол.% окиси железа. Ройен, Сваре (Das System Wismutoxyd-Eisenoxyd im Bereich von 0 bis 55 Mol.% Eisenoxyd. Royen P., Swars K.), Angew. Chem., 1957, 69, № 24, 779 (нем.)

Р-ция Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (I) с Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (II) изучена между 650 и 1100°. Выявлены и рентгенографически идентифицированы 4 не описанные до сих пор фазы. Фаза состава 20Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> кристаллизуется при 835° в тетрагон. системе;  $a$  10,44 ± 0,01,  $c$  13,54 ± 0,01 Å; при 780° с чистым  $\alpha$ -I эта фаза дает эвтектику состава  $\sim 30Bi_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ . Между 790 и 810° затвердевают промежуточные кристаллы состава (12—13)Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> тетрагон. системы;  $a$  8,633—8,701 ± 0,008,  $c$  9,605—9,612 ± 0,006 Å. Указанные фазы ниже 785° распадаются и дают 15Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с куб. объемноцентрированной решеткой;  $a$  10,102—10,111 ± 0,003 Å. При 935° из расплава I, насыщ. II, и твердого II образуется высокотемпературный феррит Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (III) с тетрагон. решеткой;  $a$  11,91 ± 0,01,  $c$  13,73 ± 0,01 Å. Из расплава I с высоким содержанием II и твердого III ниже 825° возникает среднетемпературный феррит 2Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с тетрагон. решеткой;  $a$  12,102 ± 0,007 Å,  $c$  17,865 ± 0,008 Å. К. Година

38915. Равновесие восстановления тройных фаз в системе окись кальция — окись алюминия — окись железа. I. Восстановление и давление кислорода твердых растворов 2CaO(Fe, Al)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. II. Изотермы восстановления фаз CaO(Fe, Al)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Бурдесе (Studio degli equilibri di riduzione di fasi ternarie del sistema CaO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Nota I. Riduzione e tensione di ossigeno delle soluzioni solide 2CaO(Fe, Al)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Nota II. Isoterme di riduzione delle fasi del tipo CaO·6(Al, Fe)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Burdese Aurelio), Atti Accad. sci. Torino. Cl. sci. fis., mat. e natur., 1953—1954, 88, № 1, 233—245; 246—255 (итал.)

I. Твердые р-ры тройной системы в области, богатой CaO, восстанавливались CO до металлич. Fe, причем не наблюдалось образования фазы с двувалентным Fe. Изотермы равновесия позволяют дать следующее объяснение протекающим р-циям: выделение Fe из нач. твердой фазы приводит к образованию твердых р-ров, богатых Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, и выделению свободной CaO. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> остается в твердом р-ре, пока он не достигнет предельного состава (70 мол.% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> замещены на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), а затем образуется 3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. При этом система является неинвариантной и восстановление проходит полностью при постоянном отношении CO<sub>2</sub>/CO в атмосфере, находящейся в равновесии с системой. Р-ция идет по этой схеме вплоть до т-ры, при которой появляется жидкость.

II. Исследовано восстановление (при 700°—H<sub>2</sub> и при 900°—CO) гексагон. фаз CaO·6(Fe, Al)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в тройной системе. При 700° до начала выделения Fe удаление O не приводит к изменению характеристик кристаллич. решетки. В твердых р-рах, в которых более 40 мол.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> замещено на Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, обнаружены небольшие кол-ва магнетита наряду с гексагон. фазой.

При 900° во время восстановления частично восстановленная гексагон. фаза находится в равновесии с твердыми р-рами магнетит-герцинит.  
Chem. Abstrs, 1955, 45, № 9, 5949.

38916. Растворимость углерода в ферросиликомарганце. Гельд П. В., Петрушевский М. С., Тр. Уральского политехн. ин-та, 1957, сб. 72, 255—258.  
Исследована растворимость углерода (PV) в синтетич. Fe-Si-Mn-сплавах, содержащих до 50 вес.% Si при 1460°. Зависимость PV и коэф. активности углерода  $\gamma_C$  от состава сплавов Fe-Mn, Fe-Si и Si-Mn даны ур-ниями. Mn немного уменьшает, а Si сильно увеличивает  $\gamma_C$  из-за образования прочных группировок Si с Fe и Mn. В четверных сплавах Si сильно снижает PV и снимает влияние соотношения Fe и Mn на PV.

38917. О системе сульфид висмута — сульфид меди и о тройной системе Bi — Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> — Cu<sub>2</sub>S — Cu. Фогель (Über das System Wismutsulfid — Kupfersulfid und über das Dreistoffsystem Bi — Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> — Cu<sub>2</sub>S — Cu. Vogel Rudolf), Z. Metallkunde, 1956, 47, № 10, 694—699 (нем.; рез. англ.)  
См. РЖМет, 1957, 18772.

38918. Свойства тройных сплавов диборидов титана, хрома и циркония. Портной К. И., Самсонов Г. В., Докл. АН СССР, 1957, 116, № 6, 976—978

Исследованы рентгенографически, металлографически и микродрометрически сплавы диборидов Ti, Zr и Cr, расположенные на лучевом разрезе TiB<sub>2</sub>(I) — CrB<sub>2</sub>(II) (50:50 мол.%) — ZrB<sub>2</sub>(III). Растворимость III в (Ti, Cr)B<sub>2</sub>(IV) составляет ~ 40 мол.%, а IV в III < 10 мол.%. Растворимость III в IV значительно выше, чем III в II, вследствие влияния I, с которым III образует непрерывные твердые р-ры. В области однофазности твердого р-ра III в IV, у образцов, закаленных с 1900°, имеется максимум микротвердости в 3900 кг/мм<sup>2</sup> (при 20 мол.% III) и электросопротивления (216 мΩ/см при 10 мол.% III).

38919. Равновесия фаз системы ClF<sub>3</sub> — HF. Мак-Гилл, Вендольковский, Барбер (Phase equilibria of the system chlorine trifluoride-hydrogen fluoride. McGill R. M., Wendolkowski W. S., Barber E. J.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 8, 1101—1105 (англ.)

Исследованы равновесия фаз твердая — жидкая и жидкая — газообразная в системе ClF<sub>3</sub> — HF во всем интервале конц-ий. Фазовая диаграмма имеет одну эвтектику при —88,8° и 7,5 мол.% ClF<sub>3</sub>; наблюдалось явление энантиотропии у ClF<sub>3</sub> при —83,1°. Равновесия жидкость — пар определялись при общем давл. 1,5—4,0 атм. При этих давлениях система дает азеотропы с минимумом т-ры кипения; азеотропный состав отвечает ~ 67 мол.% ClF<sub>3</sub>. Т-ры кипения азеотропов при указанных давлениях равны 19,9—47,1°. На основании полученных данных вычислены коэф. активности компонентов, константы A и B в ур-нии  $\lg P = A - B/T$ , теплоты испарения, теплоты смешения. Анализ результатов не дает указаний на образование стабильных комплексов.

38920. Диэлектрические постоянные систем с четыреххлористым кремнием и германием. Удовенко В. В., Филалов Ю. Я., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 9, 2126—2128

Методом биений ( $\lambda = 301,3$  м) при  $20 \pm 0,1^\circ$  измерены в бензольных р-рах диэлектрич. проницаемости систем SiCl<sub>4</sub> (I) с метилацетатом и GeCl<sub>4</sub> (II) с уксусной к-той, ацетофеноном, анизолом, метилацетатом, этилацетатом, этилформатом и ацетонитрилом. В соответствии с ранее полученными данными по вязкости соответствующих систем (РЖХим, 1958,

414, 17053) показано, что I и II в изученных системах в р-цию комплексообразования не вступают.

38921. Термический анализ системы хлористое железо — хлористый калий. Пинч, Хершон (Thermal analysis of the ferrous chloride — potassium chloride system. Pinch Harry L., Hirshon Jack M.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 23, 6149—6150 (англ.)

Методами термич. анализа исследована диаграмма плавки системы FeCl<sub>2</sub> (I) — KCl. Установлено существование соединений KFeCl<sub>3</sub> (II) (т. пл.  $399 \pm 1^\circ$ ) и K<sub>2</sub>FeCl<sub>4</sub> (III) (инконгруэнтная т. пл.  $380 \pm 1^\circ$ , перитектич. точка отвечает составу  $33,7 \pm 0,3$  мол.% I). Координаты эвтектич. точек: II + III  $38,2$  мол.% I,  $351 \pm 1^\circ$ ; I + II  $54,2$  мол.% I,  $393 \pm 1^\circ$ . Обнаружено два превращения в твердом состоянии. Одно проявляется в интервале составов 0—50 мол.% I при  $260 \pm 5^\circ$ , другое — в интервале  $33,3$ —100 мол.% I при  $293 \pm 5^\circ$ .

38922. Растворимость хлорного железа и его сплавов с хлоридами ниобия, алюминия и натрия в четыреххлористом титане. Морозов И. С., Топтыгин Д. Я., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 9, 2129—2135

Изучение систем, образуемых TiCl<sub>4</sub> (I) с хлоридами Fe, Al, Nb и Na, проводилось методом термич. анализа. Система I — FeCl<sub>3</sub> (II) характеризуется наличием простой эвтектики, содержащей, по-видимому, не более 0,001% II и плавящейся при —24°. При комнатной т-ре в I растворяется < 0,001% II. При т-рах > 200° растворимость II резко возрастает. На основании изучения систем I — II — AlCl<sub>3</sub> и I — II — NbCl<sub>5</sub> выяснено, что растворимость II в I заметно повышается в присутствии AlCl<sub>3</sub> и NbCl<sub>5</sub>. Изучены также системы II — NaCl (эвтектика при  $156^\circ$  и 25 вес.% NaCl) и I — II — NaCl. Установлено, что NaCl полностью высаливает II из р-ров его в I.

38923. Системы CaF<sub>2</sub> — LiF и CaF<sub>2</sub> — LiF — MgF<sub>2</sub>. Рок (The systems CaF<sub>2</sub> — LiF and CaF<sub>2</sub> — LiF — MgF<sub>2</sub>. Roake W. E.), J. Electrochem. Soc., 1957, 104, № 11, 661—662 (англ.)

Изучением кривых охлаждения уточнены данные диаграммы ликвидуса систем CaF<sub>2</sub> — LiF и CaF<sub>2</sub> — LiF — MgF<sub>2</sub> в области смесей этих солей, плавящихся ниже 1000°. Описаны способы приготовления смесей компонентов и методика проведения опытов. В системе CaF<sub>2</sub> — LiF измерения проводились со смесями, содержащими > 60 мол.% LiF. Обнаружена эвтектика при 80,5% LiF, плавящаяся при 769°. Твердых р-ров и промежуточных соединений в системе не обнаружено. В системе CaF<sub>2</sub> — LiF — MgF<sub>2</sub> обнаружена эвтектика с т. пл. 672° состава 59% LiF, 27,9% MgF<sub>2</sub> и 13,1% CaF<sub>2</sub>. Наблюдается образование тройных твердых р-ров в значительной части системы. Т. Шашкина

38924. Исследование диаграммы состояния тройной системы фтористый натрий — фтористый алюминий — фтористый магний. Костюков А. А., Карпов А. Б., Тр. Ленингр. политехн. ин-та, 1957, № 188, 58—66

Термическим и микроструктурным методами изучены системы NaF (I) — MgF<sub>2</sub> (II); II — AlF<sub>3</sub> (III); Na<sub>2</sub>AlF<sub>6</sub> (IV) — NaMgF<sub>3</sub> (V); IV — II; V — III. Кривые охлаждения снимались в плотно закрытых платиновых тиглях, что позволило исследовать сплавы с большим содержанием III без заметного изменения состава системы (для системы V — III, напр., до 71 мол.%). Кривая плавки (КП) системы I — II состоит из трех ветвей. Эвтектич. точки: 824°, 22,6 мол.% II и 994°, 63,7 мол.% II. Максимум при 1023° отвечает соединению V. КП системы II — III имеет одну эвтектич. точку с координатами 42,5 мол.%



III и 1000°. Эвтектич. точка в системе IV—V найдена при 50,9 мол. %. V и 923°. КП и данные по микроструктуре системы IV—II указывают на ее небинарный характер. Эту систему следует рассматривать как сечение тройной системы I—III—II. Диаграмма состояния системы V—III также весьма сложна; эта система также является сечением тройной системы I—III—II. Произведена триангуляция последней системы. Она разбивается на тройную систему I—IV—V и тройную взаимную систему IV + III  $\neq$  3V + III. Ю. Варшавский

**38925. Необратимо-взаимная система из хроматов и метаборатов натрия и калия. Бергман А. Г., Вартбаронов А. Р., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 11, 2641—2648**

Изучена необратимо-взаимная система Na, K,  $\text{CrO}_4$ ,  $\text{BO}_2$ ; стабильная пара  $\text{Na}_2(\text{BO}_2)_2$ — $\text{K}_2\text{CrO}_4$ . Метабораты Na и K образуют непрерывно твердые р-ры с минимумом при 838°, и внутри системы распадаются с образованием соединения  $\text{NaBO}_2 \cdot 3\text{KBO}_2$ . Двойная система из хроматов натрия и калия также образует непрерывные твердые р-ры с минимумом при 752°. Стабильная диагональ делит взаимную систему на 2 тройных. В 1-й,  $\text{Na}_2(\text{BO}_2)_2$ — $\text{K}_2(\text{BO}_2)_2$ — $\text{K}_2\text{CrO}_4$ , имеется тройная эвтектич. точка при 774° и переходная точка при 788°, а во 2-й соответственно минимум при 727°. О. Домбровская

**38926. Комплексообразование и твердые растворы в четверной взаимной системе Na, K || F,  $\text{SO}_4$ ,  $\text{CO}_3$ . Бергман А. Г., Рублева В. В., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 11, 2621—2640**

Изучены визуально-политермич. методом системы из фторидов, карбонатов и сульфатов натрия и калия — четыре тройных сечения. Приводятся цифровые данные и графики. Авторы делают вывод об устойчивости образующихся комплексов и твердых р-ров. Призма состава четверной системы образована пятью объемами кристаллизации:  $\text{NaF}$ ,  $\text{KF}$ , твердых р-ров соединений  $\text{KF} \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$  и  $\text{KF} \cdot \text{K}_2\text{CO}_3$ , соединения  $\text{NaF} \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$  и твердых р-ров сульфатов и карбонатов натрия и калия. Распад четверных твердых р-ров отмечен внутри всего объема призмы. Все фазы выделяются в виде непрерывных или ограниченных твердых р-ров. О. Домбровская

**38927. Комплексообразование и обменное разложение во взаимной системе из хлоридов и йодидов таллия и свинца. Ильясов И. И., Бергман А. Н., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 12, 2771—2781**

Исследована визуально-политермич. методом система  $\text{Pb}$ ,  $\text{Tl} || \text{Cl}$ ,  $\text{I}$ . Эксперим. данные свидетельствуют о сильно развитом комплексообразовании. На диаграмме плавкости имеется 12 поверхностей кристаллизации, принадлежащих пяти плавящимся без разложения соединениям:  $2\text{PbCl}_2 \cdot \text{TlCl}$ ,  $\text{PbCl}_2 \cdot 3\text{TlCl}$ ,  $\text{PbI}_2 \cdot 3\text{TlI}$  (I),  $\text{PbI}_2 \cdot \text{TlI}$  (II) и  $\text{PbCl}_2 \cdot \text{PbI}_2$ , компонентам  $\text{TlCl}$  и  $\text{TlI}$  и двум модификациям компонентов  $\text{PbCl}_2$  и  $\text{PbI}_2$ . Поле устойчивого комплекса  $\text{PbI}_2 \cdot \text{TlI}$  подразделяется на поля  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификаций. Изучена диаграмма ликвидуса системы  $\text{Ti}_2\text{J}_2$ — $\text{PbI}_2$ . Устойчивые соединения I и II плавятся при 353 и 347° соответственно. Триангуляция взаимной системы осуществляется шестью диагональными сечениями, которые делят квадрат взаимной системы на 7 фазовых треугольников. В системе имеется 7 невариантных точек, для которых приведены т-ры и составы. А. Золотаревский

**38928. О криоскопических определениях. Ректоржик, Рыбачек, Зайчик (Poznatky z kryoskopických stanovení. Rektořík Z., Rybáček L., Zajíček R.), Českosl. farmac., 1957, 6, № 10, 595—599 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)**

Авторы определяли аналитически конц-ию буфер-

ных р-ров боратов и фосфатов одновременно с криоскопич. понижениями этих р-ров и вычисляли для них изотонич. составы. Из резюме авторов

**38929. Термограммы четырехводного хлористого кальция. Шенелев А. И., Тр. Ин-та химии АН КиргССР, 1957, вып. 8, 67—72**

Термографическое исследование показало, что  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  имеет 3 модификации, причем т-ры превращения  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -модификаций в  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  равны соответственно 45, 41 и 39°. Приведены оптич. константы модификаций. С. Рубинчик

**38930. Изучение оксисульфатов магния. Демедюк Кош (A study on magnesium oxysulphates. Demediuk Thaisa, Cole W. F.), Austral. J. Chem., 1957, 10, № 3, 287—294 (англ.)**

Методами хим., рентгенографич. и дифференциально-термич. анализа изучены р-ции, происходящие в системе  $\text{MgO}$ — $\text{MgSO}_4$ — $\text{H}_2\text{O}$  при 30—120° в конц. р-рах. Подтверждено существование соединений  $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3$  или  $2\text{H}_2\text{O}$  (I) и  $3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (II), найденных ранее (Aspelund H., Chem. Abstr., 1934, 28, 6077; Delyon M. L., Bull. Soc. chim. France, 1936, 3, 1811; Walter-Lévy L., C. r. Acad. sci., 1936, 202, 1074, 1857), и впервые получены соединения  $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (III) и  $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (IV). I, II, III, IV образуются при 80, 30, 80, 110° соответственно. А. Золотаревский

**38931. Производство растворимости фосфата железа. Чжан, Джэксон (Solubility product of iron phosphate. Chang S. C., Jackson M. L.), Soil Sci. Soc. America Proc., 1957, 21, № 3, 265—269 (англ.)**

В ИК-спектре  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (I) наблюдаются резкий пик при 6,25 м, характерный для воды, и площадка в области 2,8—3,4 м, характерная для OH-группы. При определении произведения растворимости (K) I равновесие достигалось как со стороны растворения, так и со стороны осаждения в разб. солевых р-рах; для возможности определения конц-ии Fe использованы р-ры с pH несколько более низкими, чем pH изоэлектрич. точки I (2,75). В этих условиях I диссоциирует по ур-нию  $\text{I} = \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{PO}_4^- + 2\text{OH}^-$  и для K принято выражение  $K = [\text{Fe}^{3+}][\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{OH}^-]^2$  (величины в скобках означают активности). При уменьшении отношения кол-в I и р-ра (т/ж) в 1000 раз, рK растет от 33,6 до 34,6 при комнатной т-ре (23—25°) и от 33,4 до 35,1 при 85—90°. В среднем для больших т/ж рK = 33,5; для малых т/ж рK  $\geq$  35. Для  $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (II) при малых т/ж рекомендуется использовать рK  $\sim$  32. I и II должны осаждаться и аккумулироваться даже в нейтр. почвах. И. Рысе

**38932. Растворимость кислорода в соленых водах. Трусдейл, Геймсон (The solubility of oxygen in saline water. Truesdale G. A., Gamson A. L. H.), J. Conseil perman. internat. explorat. mer., 1957, 22, № 2, 163—166 (англ.)**

Определена растворимость  $C_s$  (мг/л)  $\text{O}_2$  в воде с соленостью (S) до 35‰ при 760 мм рт. ст. и T от —1,5 до 6,5°. Методика эксперимента (РЖХим, 1956, 43018) сводилась к перемешиванию воды со скоростью 38 об/мин в контакте с воздухом, освобожденным от  $\text{CO}_2$  и насыщенным парами воды. Приведены значения растворимости  $\text{O}_2$ , полученные как опытным, так и расчетным путем по ур-нию  $C_s = 14,161 - 0,39437 + + 0,0077147^2 - 0,00006467^3 - S(0,0841 - 0,002567 + + 0,00003747^2)$ . Отмечается применимость этого ур-ния до T 35—40°. Растворимость  $\text{O}_2$  в морской воде (S до 35‰) в интервале от —2 до 40° подчиняется ф-ле  $C_s = [475 - S(2,83 - 0,0117)] / (33,5 + T)$ . О. Мартынова

**38933. Растворимость малахита. Скейф (The solubility of malachite. Scaife J. F.), Canad. J. Chem., 1957, 35, № 11, 1332—1340 (англ.)**

Определена растворимость малахита (I) при 25° в

но с кри-  
ли для них  
ме авторов  
хлористого  
химии АН

зало, что  
т-ры пре-  
H<sub>2</sub>O равны  
итич. кон-  
Рубинчик  
е медик.  
s. Deme-  
J. Chem.

ренциаль-  
одящие в  
в конц.  
единений  
· MgSO<sub>4</sub> ·  
I. Chem.  
oc. chim.  
scad. sci.  
единения  
SO<sub>4</sub> · 3H<sub>2</sub>O  
10° соот-  
аревский  
а желе-  
of iron  
Soil Sci.  
(англ.)

резкий  
щадка в  
ты. При  
I рав-  
гия, та-  
ах; для  
ованы  
изотер-  
ирирует  
К при-  
ичины  
ышения  
рК ра-  
и) и от  
их т/ж  
· 2H<sub>2</sub>O  
зывать  
утиро-  
Рысе  
водах.  
охуген  
осоп  
тер,

с со-  
—1,5  
43018)  
остью  
м от  
наче-  
и, так  
37 +  
37 +  
о-ния  
S до  
ф-ле  
инова  
solu-  
chem.

5°

р-рах различной ионной силы и при различных парц. давлениях CO<sub>2</sub> двумя методами: 1) хим. методом, по определению конц-ий растворенной меди после до- стижения равновесия твердой фазы I с водой или с р-рами NaCl и 2) манометрич. методом, по измене- нию давления CO<sub>2</sub> и последующим вычислением кол-ва растворенной меди, после того как твердый I был добавлен к воде или р-ру соли. Приводятся термоди- намич. вычисления величины растворимости I. Пока- зана тенденция ионов меди к образованию устойчи- вого комплекса в присутствии карбонатных ионов при соответствующем рН р-ра.

Т. Шашкина  
38934. Формула для растворимости кремнезема и силикатов под давлением. Сайто (Saito Hajime), Яманаси дайгаку когакубу кэнкю хококу, Repts Fac. Engng Yamanashi Univ., 1957, № 8, 51—56 (англ.)

Составлена ф-ла, представляющая результаты Кен- неди (Kennedy G. C., Econ. Geol., 1950, 45, 629), ко- торый измерил растворимость кварца в воде при т-рах 340—420° и дав. 300—1500 б. Растворимость (в вес. % SiO<sub>2</sub>) в воде  $S = (0,00815t - 2,85) \cdot \{8,25 / (t - 340) + 0,335\} \lg P - 1$ . Для проверки этой ф-лы в общем виде измерена растворимость (в 3%-ном р-ре NaOH) SiO<sub>2</sub> из силикатного стекла, полученного сплав- лением 20 ч. соды и 80 ч. шихты состава 3BeO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 6SiO<sub>2</sub>. В области т-р 300—400° и дав. 200—1800 атм результаты могут быть представлены аналогичной ф-лой  $S = (0,0222t - 7,87) \cdot \{8,72 / (t - 354) + 0,364\} \cdot \lg P - 1$ . Эта ф-ла дает также правильные значения давлений для точек максимума S на изотермах.

А. Лихтер  
38935. Диаграмма состояния системы окись алюми- ния — вода. Торкар, Ворель (Das Zustandsdiag- ramm des Systems Aluminiumoxyd/Wasser. Torkar K., Worel H.), Monatsh. Chem., 1957, 88, № 5, 739—748 (нем.)

Расчитаны по термохим. данным K<sub>p</sub> р-ций Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 3H<sub>2</sub>O → Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O + 2H<sub>2</sub>O; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2H<sub>2</sub>O → γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 3H<sub>2</sub>O → γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 3H<sub>2</sub>O. Из найденных значений вычислены давления паров, представленные графиче- ски в виде  $p = f(1/T)$ . Выше 400° кривые являются ориентировочными. На полученной диаграмме систе- мы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — H<sub>2</sub>O область существования гидраргиллита (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 3H<sub>2</sub>O) лежит в пределах сравнительно низких т-р. Область существования бемита простирается от комнатной до средних т-р. С помощью диаграммы рас- смотрена зависимость состава продуктов разложения при термич. обезвоживании гидрата, окиси алюминия от степени измельчения последнего.

К. Година  
38936. Исследование фазовых равновесий части си- стемы H<sub>2</sub>O — SiO<sub>2</sub> — Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> при высоких температу- рах и давлениях. Бутузов В. П., Брятов Л. В., Кристаллография, 1957, 2, № 5, 670—675

Изучена растворимость кварца в водн. р-рах Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> при высоких т-рах (300—400°) и давлениях (до 1500 атм). В богатой водой части системы H<sub>2</sub>O — SiO<sub>2</sub> — Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> определен состав фаз, находящихся в равнов- есии при этих т-рах и давлениях. Растворимость кварца увеличивается с конц-ией Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (до 10%) в р-ре; температурный коэф. растворимости кварца при этом не изменяется. Определены условия расслое- ния р-ра на 2 фазы: тяжелую (SiO<sub>2</sub> 35—50%) и легкую (SiO<sub>2</sub> до 3%). Выяснена зависимость растворимости кварца от давления и т-ры. В отсутствие тяжелой фазы давление слабо влияет на растворимость кварца; с ро- стом т-ры увеличивается растворимость кварца. На- личие тяжелой фазы приводит к резкому уменьше- нию величины (а иногда к изменению знака) темпе- ратурного коэф. растворимости кварца и вызывает значительное влияние давления на фазовые равнов- есия в исследуемой системе. Определена граница су-

ществования тяжелой фазы в исследованном интер- вале т-р, давлений и конц-ий Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Т. Шашкина  
38937. Растворимость в тройной системе TiOSO<sub>4</sub> — (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> — H<sub>2</sub>O при 20°. Мотов Д. Л., Ж. неор- ган. химии, 1957, 2, № 11, 2661—2667

Исследование данной системы как части четверной системы TiO<sub>2</sub> (I) — H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (II) — (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (III) — H<sub>2</sub>O имеет практич. значение для рационального метода переработки редкоземельных титано-ниобатов. Опре- деление растворимости выполнено в термостате (±0,03°) с применением методов остатков, кристалло- оптич., рентгеноструктурного и химико-аналитич. Рав- новесие контролировалось по неизменности твердых фаз и по постоянству конц-ий титана в р-ре. Диаграм- мы растворимости даны по Розебому и по Йенке. В системе, кроме TiOSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O и III, кристаллизуются в широком интервале конц-ий (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TiO(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> и (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TiO(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O. Первая из них растворяется ин- конгруэнтно и находится в равновесии с р-рами, со- держащими избыток титанилсульфата по сравнению с составом соли; вторая растворяется конгруэнтно. При увеличении конц-ии III в р-ре до 71 мол. % наблю- даются гидролиз и в твердой фазе появляется гель I, а в р-ре — II; система усложняется и переходит в чет- верную. Автор отмечает образование метастабильных фаз в системе.

Н. Домбровская  
38938. Исследование тройной системы хлорид на- трия — хлорид цезия — вода. Плюшев В. Е., Ту- линова В. Б., Кузнецова Г. П., Коровин С. С., Шипетина Н. С., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 11, 2654—2660

Изотермическим методом исследована растворимость в системе NaCl — CsCl — H<sub>2</sub>O при 25, 50 и 75°. Изотер- мы растворимости при всех т-рах представляют 2 вет- ви: NaCl и твердых р-ров, Na, Cs || Cl. Для кристаллов твердых р-ров определены показатели преломления, а также уд. веса жидкой фазы. Приведены изотермы уд. весов насыщ. р-ров для подтверждения характера изотерм растворимости. Авторы считают, что обнару- женные твердые р-ры принадлежат к аномальным твердым р-рам по классификации Н. С. Курнакова, так как при исследовании расплавов существования твердых р-ров не было обнаружено.

О. Домбровская  
38939. Изотермы растворимости четверной системы KCl — CaCl<sub>2</sub> — MgCl<sub>2</sub> — H<sub>2</sub>O при 25 и 55°. Перова А. П., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 12, 2789—2793

Растворимость четверной системы KCl (I) — CaCl<sub>2</sub> — MgCl<sub>2</sub> — H<sub>2</sub>O изучена при 25—55°. Исследования про- водились визуально-политермич. методом Алексеева — Бергмана. Из проведенных 6 внутренних сечений-систем произведены изотермич. выборки для 25 и 55° и построены соответствующие изотермы. Диаграмма четверной системы имеет при 25° 5 полей кристалли- зации: I, MgCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O (II), карналлита (III), CaCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O и тахидрата (IV). При 55° диаграмма системы имеет 6 полей кристаллизации: I, II, III, IV, CaCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O и гидрофилита. При повышении т-ры от 25 до 55° растворимость солей в четверной системе ме- няется при сохранении характера полей кристалли- зации.

С. Бык  
38940. Изучение четверной системы TiO<sub>2</sub> — H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> — (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> — H<sub>2</sub>O методом растворимости (изотерма 20°). Мотов Д. Л., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 12, 2797—2806

Исследована система TiO<sub>2</sub> (I) — H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (II) — (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (III) — H<sub>2</sub>O при 20° ± 0,03°. Фазовый состав осад- ков определялся с помощью поляризационного микро- скопа и графич. методом остатка. Система изобража- лась графически по методу Йенке призмой, основа- нием которой являлся треугольник солевого состава I : II : III, а в объеме откладывается отношение числа молей H<sub>2</sub>O к 100 молям солевой массы. В исследован-



ной системе обнаружены равновесные твердые фазы  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , выпадающая в виде тетрагон-тригетраэдров, и  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}_2(\text{SO}_4)_2$ , кристаллизующаяся в виде анизотропных игл моноклинной сингонии, а также гель I, условно принимаемый за равновесную твердую фазу. Выяснены закономерности образования метастабильных фаз, кристаллизующихся в системе.

С. Бык

**38941. Физико-химическое изучение гидратов дифенилгидантоина натрия. IV. Зависимость между точкой перехода и растворимостью гидратов дифенилгидантоина натрия.** Исигуро, Кодзатави, Фудзита (Ishiguro Takeo, Kozatani Jun, Fujita Shigemasa), Якугаку дзасси, J. Pharm. Soc. Japan, 1957, 77, № 7, 775—777 (японск.; рез. англ.)

Измерена растворимость дифенилгидантоина натрия (I) и вязкость его насыщ. р-ров в зависимости от т-ры. По полученным кривым найдены точки перехода гидратов I.

А. Золотаревский

**38942. Растворимость гелия, неона, аргона и криптона в некоторых углеводородных растворителях.** Клевер, Баттино, Сейлор, Гросс (The solubility of helium, neon, argon and krypton in some hydrocarbon solvents. Clever H. Lawrence, Battino Rubin, Saylor J. H., Gross P. M.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 8, 1078—1082 (англ.)

Растворимость He, Ne, Ar и Kr исследована в бензоле, циклогексане, *n*-гексане, *n*-гептане, *n*-октане, 3-метилпентане, 2,3-диметилгексане, 2,4-диметилгексане, 2,2,4-триметилпентане, *n*-нонане, *n*-декане, *n*-додекане, *n*-тетрадекане. Измерения проводились в приборе, описанном ранее (Morrison T. J., Billett F., J. Chem. Soc., 1952, 3819) при атмосферном давлении и т-рах 15, 25 и 40°. Излагается методика измерений. Зависимость логарифма растворимости от  $(1/T)$  носит линейный характер. Вычислены теплоты и энтропии растворения. Проведено коррелирование эксперим. данных по растворимости по данным о поверхностном натяжении, параметрам растворимости и «пустом» объеме р-рителя (разница между макроскопич. и ван-дер-ваальсовым объемами жидкости; см. РЖХим, 1956, 282).

С. Бык

**38943. Растворимость аргона и криптона в *n*-ксилоле и смесях *n*-ксилол — *n*-дигалондбензол при 30°.** Клевер (The solubility of argon and krypton in *p*-xylene and *p*-xylene-*p*-dihalo-benzene mixtures at 30°. Clever H. Lawrence), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 8, 1082—1083 (англ.)

Измерена растворимость Ar и Kr в *n*-ксилоле и бинарных смесях *n*-ксилола с *n*-дихлорбензолом, *n*-дибромбензолом и *n*-дидоббензолом при атмосферном давлении и т-ре 30°. Измерения проводились в приборе, описанном ранее (см. пред. реф.). Растворимость Ar и Kr линейно уменьшается с увеличением мол. доли *n*-дигалондбензола в смешанном р-рителе. Рассмотрен характер зависимости между коэф. растворимости Оствальда и поверхностным натяжением р-рителя.

С. Бык

**38944. О соединениях ароматических аминов с уксусной кислотой.** Анджелеску, Хёлски (Contribuții la cunoașterea combinațiilor aminelor aromatice cu acidul acetic. Angelescu E., Hölzky C.), An. Univ. «C. I. Parhon». Ser. științ. natur., 1956, № 11, 113—121 (рум.; рез. русск., франц.)

При изучении мол. объема, объемного сжатия, вязкости, поверхностного натяжения, мол. поверхностной энергии, показателя преломления и мол. рефракции в двойной системе уксусная к-та — ароматич. амины (втор-метиланилин, -этиланилин и трет-диметиланилин, -диэтиланилин) обнаружено отклонение от адди-

тивности. Сделан вывод об образовании мол. соединений. Состав их (из отклонений от аддитивности мол. рефракции): вероятно, 2 моля к-ты на 1 моль амина. На основании определений парахора авторы предполагают существование гетерополярной связи в соединениях, образованных муравьиной к-той, гомеополарной — в соединениях пропионовой и масляной к-т.

А. Аббаи

**38945. Физико-химическое исследование системы глицерин — уксусная кислота.** Венкатесан, Сурьянараяна (Physikalisch-chemische Untersuchungen am System Glycerin-Essigsäure. Venkatesan V. K., Suryanarayana C. V.), Z. Elektrochem., 1957, 61, № 7, 853—856 (нем.)

У бинарных смесей глицерин (I) — лед. уксусная к-та (II) измерены эквивалентная электропроводность, диэлектрич. проницаемость, значения pH, контракция объема, вязкость и показатели преломления. Исследовано поглощение смесей в УФ-области спектра и сняты спектры комб. расс. В смесях, образованных постепенным прибавлением I (до содержания II 66 мол.%), II находится в неассоциированном состоянии. В смесях, содержащих 45,80 и 24,06 мол.% II, имеет место комплексобразование между компонентами. При 83,5 мол.% II обнаружен максимум эквивалентной электропроводности.

С. Бык

**38946. Бинарные смеси жидкостей. IV. Объемные эффекты в системах, содержащих этиловый спирт.** Шулце (Binäre Flüssigkeitsgemische. IV. Volum-Effekte ethanolhaltiger Systeme. Schulze Werner), Z. Phys. Chem. (BRD), 1957, 13, № 1—2, 12—20 (нем.)

Определены пикнометрич. методом с точностью  $\pm 2 \cdot 10^{-5}$  плотности двойных смесей  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  с  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$  и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$  при 25—30° во всей области конц-ий. Из полученных данных вычислены значения избыточного объема ( $\Delta v$ ) и величины отклонения термич. коэф. расширения от аддитивности ( $\Delta \alpha$ ). Зависимость  $\Delta v$  от конц-ии проходит для всех систем через минимум при мол. доле спирта ( $x$ )  $\sim 0,7$ ; зависимость  $\Delta \alpha$  от конц-ии — через максимум при  $x = 0,5$ . Полученные и литературные данные для смесей  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  с циклогексаном,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$  и  $\text{CH}_3\text{OH}$  показывают, что с увеличением  $\Delta \alpha$   $\Delta v$  изменяется в направлении от отрицательных значений к положительным, за исключением системы с  $\text{CCl}_4$ . Сообщение III см. РЖХим, 1957, 7457.

Б. Анавер

**38947. Политерма растворимости в системе борная кислота — мочевины — вода.** Торпуджиян М. К., Бойко В. Ф., Бергман А. Г., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 12, 2807—2812

Изучена совместная растворимость  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  (I) и  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (II) в  $\text{H}_2\text{O}$  (III). Исследование производилось визуально-политермич. методом в интервале от  $-14^\circ$  (полное замерзание системы) до  $+50^\circ$ . Изучены двойные системы I—III, II—III и 14 внутренних разрезов. Присутствие I несколько повышает растворимость II; растворимость I от присутствия II почти не меняется. Построена диаграмма политермы тройной системы. Политерма, имеющая при  $-14^\circ$  тройную эвтектику, содержащую 36,5% I и 3,7% II, разбивается на 3 поля: льда, I и II. В поле кристаллизации I выделяются 3 области, отвечающие ее гомеоморфным превращениям. В исследованном температурном интервале система I—II—III не образует хим. соединений. Система II—III образует при  $-3,5^\circ$  эвтектику, содержащую 2,3% II.

С. Бык

**38948. Исследование фазовых равновесий в системе пирамидон — диэтиламин — вода.** Крупаткин И. Л., Тодоров И. А., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 11, 2916—2921

В системе пирамидон (I) — диэтиламин (II) — вода (III) исследована расслаиваемость и частично плавность. В системе I—II изучена плавность. Исследования расслаиваемости проводилось по методу Алексеева, плавность изучалась визуальным методом в ампулах, с внутренней затравкой. В системе I—II обнаружено одно инконгруэнтно плавящееся соединение, содержащее 51,33% I и 48,67% II; переходная точка отвечает 49,7% II и т-ре 60,5°. В системе I—II—III изучено 7 разрезов с содержанием 0,6—99,7% II; построены полимеры тройной системы. На основании полученных политерм построены изотермы взаимной растворимости жидких фаз системы I—II—III в интервале 81,5—150°. Диаграмма состояния тройной системы имеет 2 отдельные области расслаиваемости с нижними крит. точками. Установлено, что существование такого типа равновесий между жидкими фазами вызвано сильными гомогенизирующими свойствами соединения двойной преобладающей системы I—II, связанными с его диссоциацией в III. С. Бык

38949. Полимерная растворимость системы вода — мочевины — сульфат цинка. Бергман А. Г., Сулайманкулов К., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 12, 2813—2818

Система  $\text{ZnSO}_4$  (I) —  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  (II) —  $\text{H}_2\text{O}$  (III) исследована визуально-политермич. методом. Гистерезис между т-рой появления и исчезновения кристаллов не превышал  $\pm 0,2^\circ$ . Получена кривая растворимости в системе I—III. Система I—II исследовалась путем внесения безводн. I в расплавленную II: эвтектич. точка соответствует 110,6° и 15,8 вес. % II. На диаграмме растворимости системы в пределах до  $+25^\circ$  установлено 3 поля кристаллизации: льда, II и  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , которые сходятся в тройной эвтектич. точке при  $-20,4^\circ$  и 25,4% I, 26,2% II. Введение I в эвтектич. смесь II + III понижает т-ру с  $-11,4$  до  $-20,4^\circ$ ; содержание II при этом уменьшается с 33 до 26,2%. В интервале от  $-20,4$  до  $+25^\circ$  не обнаружено образования комплексов между I и II. С. Бык

38950. Система  $\text{LiNO}_3$  —  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  —  $\text{H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$ . Кемпбелл. Карцмарк (The system  $\text{LiNO}_3$  —  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  —  $\text{H}_2\text{O}$  at  $25^\circ\text{C}$ . Campbell A. N., Kartzmark E. M.), Canad. J. Chem., 1956, 34, № 10, 1405—1407 (англ.)

Определена растворимость  $\text{LiNO}_3$  в водно-спирт. р-рах при  $25^\circ$ . В системе  $\text{LiNO}_3$  —  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  —  $\text{H}_2\text{O}$  образуются 2 твердые фазы:  $\text{LiNO}_3$  и  $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Дилатометрич. исследование также не подтвердило прежних данных (Donnan F. G., Burt B. C., J. Chem. Soc., 1903, 83, 355) о существовании гидрата  $\text{LiNO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Растворимость  $\text{LiNO}_3$  при добавлении спирта растет и имеет наибольшую величину (58 вес. %) при 6,9 вес. % спирта. А. Афонский

См. также: Фазовые переходы 38692, 38705, 38727, 38792—38794, 38800, 38802, 38819, 38955, 38969, 38979, 38985, 39040, 39146, 40404, 42118. Термохимия 38617, 38951, 38986. Термодинамика: кристаллов 38789, 38790, 38795; аморфных тел 40414; жидкостей 39028; р-ров 39026, 39032, 39041. Ур-ния состояния 38813, 38816. Равновесие 38630, 39036, 39037, 39155, 39159, 39161—39163, 39166, 39176, 39177, 39179, 39181—39183, 39186, 40063. Физ.-хим. анализ систем: металлич. 38690, 38723, 38989, 39061; неорганич. 38689, 38693, 38709, 38736, 39042, 39046, 39051, 39067, 39150, 39164, 39165, 39170, 39172, 39861; органич. 39029. Приборы и методы 39296, 39869, 39871. Термодинамика релаксации в твердых телах 38731. Теплота сополимеризации 42147. Теплота адсорбции 39078. Термодинамич. эффективность холодных циклов 39859. Теплота и энтропия плавления полигидрохинонадиата 42114.

## КИНЕТИКА. ГОРЕНИЕ. ВЗРЫВЫ. ТОПОХИМИЯ. КАТАЛИЗ

Редакторы Х. С. Багдасарьян, А. С. Соколик, А. Б. Шехтер

38951. О частном случае связи энергии активации с термодинамическими величинами. Тулупов В. А., Ж. физ. химии, 1957, 31, № 4, 925—927

На основе представлений о переходном комплексе показано, что в ряде случаев энергия активации при образовании некоторого в-ва не зависит от рода исходных в-в. В этих случаях переход от одного исходного в-ва к другому изменяет высоту энергетич. барьера на величину, равную разности теплот образования исходных в-в. Отмечена связь полученных соотношений с ур-нием Поляни — Семенова. Выводы иллюстрируются на примерах получения циклопентадиена из пиперилена, циклопентана и циклопентена и получения этилена из этилового спирта и этилового эфира. Ю. Варшавский

38952. Современная теория реакции образования трехмерных молекул. Оива, Масайси, Кобунси, 1957, 6, № 67, 54—57 (японск.)

Обзор. Библ. 28 назв.

38953. Исправление к статье: Талат-Эрбен «Смещение максимума графика концентрации — время в моно-би- и би-би-молекулярных реакциях» (Erratum. Talât-Erben M.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 6, 1424 (англ.)

К РЖХим, 1957, 60110.

38954. Индикация радикалов ядерно-резонансным методом. Декабрун Л. Л., Пурмаль А. П., Докл. АН СССР, 1957, 116, № 6, 983—985

Показана возможность обнаружения радикалов ядерно-резонансным методом. Эффект ядерного резонансного поглощения (ЯРП) наблюдался при р-ции термич. распада  $\text{H}_2\text{O}_2$  в ходе которого образуются радикалы  $\text{OH}$  и  $\text{HO}_2$ . Сигнал ЯРП растет с ростом т-ры, т. е. с ростом конц-ии радикалов. Присутствие радикалов в образце значительно уменьшает время релаксации системы и увеличивает сигнал ЯРП. В. Скурат

38955. Природа низкотемпературного перехода в перекиси водорода, полученной в электролизе. Хогг, Спайе (The nature of the low-temperature transition in hydrogen peroxide prepared by discharge-tube methods. Hogg M. A. P., Spice J. E.), J. Chem. Soc., 1957, Sept., 3971—3980 (англ.)

Смесь мол.  $\text{O}_2$  и атомов  $\text{H}$ , получающихся при электролизе в  $\text{H}_2$ , или продукты диссоциации паров  $\text{H}_2\text{O}$  в электролизе при попадании на поверхность, охлажденную до т-ры жидкого  $\text{N}_2$ , образуют стеклообразный налет (CH). При нагревании CH до  $-110^\circ$  происходит бурное выделение  $\text{O}_2$ , сопровождающееся вскипанием и переходом CH в непрозрачную модификацию белого цвета. При дальнейшем нагревании образуется расплав, представляющий собой конц. водн. р-р  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Путем объемного определения  $\text{O}_2$  и перманганатометрич. анализа  $\text{H}_2\text{O}_2$  показано, что CH имеет состав  $(\text{OH})_n$ . Измерен тепловой эффект превращения CH при  $-110^\circ$ ; чрезвычайно малая величина его ( $1-2$  ккал/моль  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), по мнению авторов, свидетельствует о том, что процесс при  $-110^\circ$  представляет собой фазовое превращение, а не хим. р-цию. Предполагается, что радикалы  $\text{OH}$ , образующиеся при электродиссоциации паров  $\text{H}_2\text{O}$  или по схеме  $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2$ ;  $\text{HO}_2 + \text{H} \rightarrow 2\text{OH}$ , конденсируются на поверхности, охлажденной ниже  $-100^\circ$ , в виде  $\text{OH}$  или комплекса  $(\text{OH})_2$ , причем в конденсате немедленно происходят р-ции между радикалами  $\text{OH}$  и  $(\text{OH})_2$ , приводящие к образованию  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{O}_2$ . При затвердевании  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  молекулы  $\text{O}_2$  захватываются и



прочно удерживаются в СН, так что выделение  $O_2$  происходит только при повышении т-ры. Если поверхность, на которую попадают радикалы OH, имеет т-ру выше  $-100^\circ$ , они реагируют по схеме  $2OH \rightarrow O_2 + H_2$ .

Г. Королев  
38956. К вопросу о медленной реакции окиси углерода с кислородом. Найп, Гордон (On the slow reaction of carbon monoxide with oxygen. Knipe R. H., Gordon Alvin S.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 6, 1418—1419 (англ.)

При  $600^\circ$  манометрически изучена кинетика р-ции  $CO + O_2$  в смесях  $CO:O_2 = 4:1$ . Начальная скорость превращения  $W_0$  быстро падает во времени до значительно более низкой стационарной величины  $W$ . Искусственно приготовленные смеси  $CO-O_2-CO_2$ , по составу и давлению соответствующие реакционной системе, после того как в ней установилась стационарная скорость  $W$ , практически не отличаются по характеру кинетики от смесей  $CO-O_2$ , из чего авторы делают вывод, что автоторможение нельзя относить за счет накопления  $CO_2$  (РЖХим, 1958, 17061). Наблюдается сильная зависимость  $W_0$  от порядка вброса компонентов смеси в реакционный сосуд. При увеличении отношения поверхности сосуда к объему  $W_0$  падает, а  $W$  практически не меняется. По мнению авторов,  $W$  есть скорость чисто гомог. стадии превращения.

Г. Королев  
38957. Ответ на письмо в редакцию «К вопросу о медленной реакции окиси углерода с кислородом» Найпа и Гордона. Хартек, Донде (Reply to the letter to the editor on «Slow reaction of carbon monoxide with oxygen» by R. H. Knipe and A. S. Gordon. Hardeck P., Dondes S.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 6, 1419—1420 (англ.)

На основании предложенного авторами механизма окисления CO, включающего радикалы C и субокислы  $C_2O$  и  $C_3O_2$ , интерпретированы результаты опытов Найпа и Гордона (см. пред. реф.), причем предполагается, что при  $600^\circ$  в реакционной системе поддерживается стационарная конц-ия субокислов, на поверхности которых происходит рекомбинация атомов O ( $C_2O + O \rightarrow 2CO$ ;  $C_3O_2 + O \rightarrow 3CO$ ), приводящая к уменьшению скорости р-ции.

Г. Королев  
38958. Реакция метильных радикалов с гексафтороацетоном в газовой фазе. Притчард, Стикс (The gas phase reaction of methyl radicals with hexafluoroacetone. Pritchard G. O., Steacie E. W. R.), Canad. J. Chem., 1957, 35, № 10, 1216—1224 (англ.)

Масс-спектрометрически изучено термич. разложение (300°) и фотолиз (140—200°, 3660 Å) смесей 40—100 мм рт. ст.  $(CF_3)_2CO + 100—200$  мм рт. ст.  $(CH_3)_2N_2$  в кварцевом реакционном сосуде. Основными продуктами р-ции являются  $N_2$  и  $CH_4$ . Выход  $CF_3H$  при 200° соизмерим с выходом  $C_2H_6$  и возрастает с увеличением т-ры. Выход  $CF_3CH_3$  очень мал при всех условиях и падает с увеличением т-ры. Предполагается, что образующиеся при термич. или фотолитич. расщеплении  $(CH_3)_2N_2$  радикалы  $CH_3$  вступают в р-цию  $CH_3 + (CF_3)_2CO \rightarrow CH_3COCF_3 + CF_3$ , энергия активации которой  $\sim 6$  ккал/моль, стерич. фактор  $\sim 10^{-5}$ .

Г. Королев  
38959. Связи металл — углерод. Часть 2. Пиролиз диметилцинка. Прайс, Тротман-Диккенсон (Metal-carbon bonds. Part. 2. The pyrolysis of dimethyl zinc. Price S. J. W., Trotman-Dickenson A. F.), Trans. Faraday Soc., 1957, 53, № 9, 1208—1213 (англ.)

Пиролиз  $Zn(CH_3)_2$  изучался при 573—827° в струе газа-носителя  $C_6H_5CH_3$  методом, описанным ранее (Szwarc, J. Chem. Phys., 1948, 16, 128). Определялись конц-ии продуктов пиролиза  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_4$  и  $C_2H_6$  по

ходу превращения (часть 1, РЖХим, 1958, 31740). Предполагается следующий механизм пиролиза:  $Zn(CH_3)_2 \rightarrow ZnCH_3 + CH_3$  (1);  $ZnCH_3 \rightarrow Zn + CH_3$  (2);  $CH_3 + C_6H_5CH_3 \rightarrow CH_4 + C_6H_5CH_2$  (3);  $2CH_3 \rightarrow C_2H_6$  (4);  $2C_6H_5CH_2 \rightarrow (C_6H_5CH_2)_2$ . Константы скорости  $k$  при давлении  $P$  16 мм рт. ст. равны:  $k_1 = 10^{11.25} \exp(-47200/RT)$  сек.<sup>-1</sup>;  $k_2 = 10^{6.8} \exp(-35000/RT)$  сек.<sup>-1</sup>;  $k_3/(k_4)^{1/2} = 10^{6.3} \exp(-13000/RT)$  см.<sup>3/2</sup> моль.<sup>-1/2</sup> сек.<sup>-1/2</sup>. Величины  $\lg k_1$ ,  $\lg k_2$  и  $\lg (k_3/k_4^{1/2})$  линейно возрастают с увеличением  $\lg P$ . Отождествляя энергии активации ( $E$ ) р-ции (1) и (2) с энергиями связей ( $D$ )  $ZnCH_3 - CH_3$  и  $Zn - Cl_3$ , для  $E_1 + E_2 = D_1 + D_2$  авторы получили величину 82 ккал/моль, практически совпадающую с величиной 82,9 ккал/моль, следующей из термохим. данных.

Г. Королев  
38960. Окисление пентана в смесях с воздухом и отрицательный температурный коэффициент реакции. Кинг, Сандлер, Стром (Oxidation of pentane in mixtures with air and the negative temperature coefficient of reaction. King R. O., Sandler S., Strom R.), Nature, 1957, 180, № 4581, 335—336 (англ.)

Определены т-ры, соответствующие началу р-ции в стехиметрич. смеси  $n$ -пентан — воздух в зависимости от скорости струи в реакторе, представляющем собой пространство между двумя концентрическими трубками с разностью диам. 1 мм. При скорости струи 400 см<sup>3</sup>/мин окисление начинается лишь при  $> 650^\circ$ , при 747° наблюдается воспламенение. При уменьшении скорости струи до 200, 150 и 100 см<sup>3</sup> появляется низкотемпературная область окисления, р-ция начинается при 400°, скорость р-ции достигает максимума (увеличивающегося с уменьшением скорости струи), затем начинает падать (область отрицательного температурного коэф.). Напр., при 200 см<sup>3</sup>/мин максимум скорости р-ции соответствует 420°, при 505° скорость р-ции становится практически равной нулю, а область высокотемпературного окисления появляется лишь при 650°. При скорости струи 50 см<sup>3</sup>/мин полного прекращения окисления в области отрицательного температурного коэф. не наблюдается. Продуктами низкотемпературного окисления являются альдегиды, к-ты и вода, в высокотемпературной области образуются CO и CO<sub>2</sub>.

З. Майзус  
38961. О теории окислительно-восстановительных реакций и родственных процессов. Маркус (On the theory of oxidation — reduction reactions and of related processes. Marcus R. A.), Trans. N. Y. Acad. Sci., 1957, 19, № 5, 423—431 (англ.)

Обзор. Библ. 37 назв.  
38962. Кинетика окисления аммиака озоном в водных растворах. Папко С. И., Ж. физ. химии, 1957, 31, № 7, 1636—1639 (рез. англ.)

Методом, описанным ранее (РЖХим, 1956, 31974), изучалась кинетика окисления  $NH_3$  озоном в водн. р-рах при 20—35°. Р-ция следует 2-му порядку с энергией активации 22,3 ккал/моль. Наблюдающаяся большая скорость окисления, по мнению авторов, связана с аномально большой величиной предэкспонента  $\sim 10^{18}$ .

З. Майзус  
38963. Окисление сернокислого олова воздухом в растворе. Ито, Корё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 3, 342—348 (японск.)

Кислород пропускался через р-р  $SnSO_4$  со скоростью 50 см<sup>3</sup>/мин при 20°. Присутствие  $Fe_2(SO_4)_3$  заметно уменьшает скорость окисления  $SnSO_4$  в р-рах.  $CuSO_4$  ускоряет окисление и противодействует влиянию  $Fe^{3+}$ . Влияние  $Fe^{3+}$  увеличивается с увеличением конц-ии. В присутствии 2 г/л  $Fe^{3+}$  окисляется только 1—2%  $Sn^{2+}$  после 30 час.  $Ti^{4+}$  и  $V^{4+}$  слабо замедляют окис-

ление;  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{Tl}^{+}$  не влияют на скорость окисления.  $\text{FeCl}_3$  в р-рах  $\text{HCl}$  ускоряет окисление.

Chem. Abstrs, 1957, 51, № 14, 10288. Katsuya Inoue 38964. Кислотное расщепление йодида метилртути.

Кривой (Acid cleavage of methylmercuric iodide. Kreevoy Maurice M.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 22, 5927—5930 (англ.)

Кинетика р-ции разложения  $\text{CH}_3\text{HgI}$  на  $\text{CH}_4$  и соли  $\text{Hg}$  в водн. р-ре изучалась в запаянных ампулах в присутствии  $\text{HClO}_4$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при 92—161°. Скорость

р-ции следует 1-му порядку относительно конц-ий  $\text{CH}_3\text{HgI}$ , пропорциональна конц-ии к-ты в интервале 1—5  $M$ , не меняется в присутствии небольшого кол-ва органич. р-рителей и при замене  $\text{H}_2\text{O}$  на  $\text{D}_2\text{O}$ . При

161° скорость р-ции пропорциональна также конц-ии уксусной к-ты. Энергия активации равна 22,2 ккал/моль, энтропия активации при 161,7° — 29 энтр. ед. Автор

считает, что стадией, лимитирующей скорость р-ции, является перенос протона от атома  $\text{O}$  к атому  $\text{C}$ , сопровождающийся разрывом связи  $\text{C}-\text{H}$ . А. Ревзин 38965. Кинетика окисления меркаптана в соответ-

ствующий дисульфид водной перекисью водорода. Паскал, Тарбелл (The kinetics of the oxidation of a mercaptan to the corresponding disulfide by aqueous hydrogen peroxide. P. S. C. A. R. Revzin 38965. Кинетика окисления меркаптана в соответ-

ствующий дисульфид водной перекисью водорода. Паскал, Тарбелл (The kinetics of the oxidation of a mercaptan to the corresponding disulfide by aqueous hydrogen peroxide. P. S. C. A. R. Revzin 38965. Кинетика окисления меркаптана в соответ-

ствующий дисульфид водной перекисью водорода. Паскал, Тарбелл (The kinetics of the oxidation of a mercaptan to the corresponding disulfide by aqueous hydrogen peroxide. P. S. C. A. R. Revzin 38965. Кинетика окисления меркаптана в соответ-

ствующий дисульфид водной перекисью водорода. Паскал, Тарбелл (The kinetics of the oxidation of a mercaptan to the corresponding disulfide by aqueous hydrogen peroxide. P. S. C. A. R. Revzin 38965. Кинетика окисления меркаптана в соответ-

ствующий дисульфид водной перекисью водорода. Паскал, Тарбелл (The kinetics of the oxidation of a mercaptan to the corresponding disulfide by aqueous hydrogen peroxide. P. S. C. A. R. Revzin 38965. Кинетика окисления меркаптана в соответ-

ствующий дисульфид водной перекисью водорода. Паскал, Тарбелл (The kinetics of the oxidation of a mercaptan to the corresponding disulfide by aqueous hydrogen peroxide. P. S. C. A. R. Revzin 38965. Кинетика окисления меркаптана в соответ-

ствующий дисульфид водной перекисью водорода. Паскал, Тарбелл (The kinetics of the oxidation of a mercaptan to the corresponding disulfide by aqueous hydrogen peroxide. P. S. C. A. R. Revzin 38965. Кинетика окисления меркаптана в соответ-

ствующий дисульфид водной перекисью водорода. Паскал, Тарбелл (The kinetics of the oxidation of a mercaptan to the corresponding disulfide by aqueous hydrogen peroxide. P. S. C. A. R. Revzin 38965. Кинетика окисления меркаптана в соответ-

ствующий дисульфид водной перекисью водорода. Паскал, Тарбелл (The kinetics of the oxidation of a mercaptan to the corresponding disulfide by aqueous hydrogen peroxide. P. S. C. A. R. Revzin 38965. Кинетика окисления меркаптана в соответ-

ствующий дисульфид водной перекисью водорода. Паскал, Тарбелл (The kinetics of the oxidation of a mercaptan to the corresponding disulfide by aqueous hydrogen peroxide. P. S. C. A. R. Revzin 38965. Кинетика окисления меркаптана в соответ-

ствующий дисульфид водной перекисью водорода. Паскал, Тарбелл (The kinetics of the oxidation of a mercaptan to the corresponding disulfide by aqueous hydrogen peroxide. P. S. C. A. R. Revzin 38965. Кинетика окисления меркаптана в соответ-

ствующий дисульфид водной перекисью водорода. Паскал, Тарбелл (The kinetics of the oxidation of a mercaptan to the corresponding disulfide by aqueous hydrogen peroxide. P. S. C. A. R. Revzin 38965. Кинетика окисления меркаптана в соответ-

ствующий дисульфид водной перекисью водорода. Паскал, Тарбелл (The kinetics of the oxidation of a mercaptan to the corresponding disulfide by aqueous hydrogen peroxide. P. S. C. A. R. Revzin 38965. Кинетика окисления меркаптана в соответ-

ствующий дисульфид водной перекисью водорода. Паскал, Тарбелл (The kinetics of the oxidation of a mercaptan to the corresponding disulfide by aqueous hydrogen peroxide. P. S. C. A. R. Revzin 38965. Кинетика окисления меркаптана в соответ-

ствующий дисульфид водной перекисью водорода. Паскал, Тарбелл (The kinetics of the oxidation of a mercaptan to the corresponding disulfide by aqueous hydrogen peroxide. P. S. C. A. R. Revzin 38965. Кинетика окисления меркаптана в соответ-

ствующий дисульфид водной перекисью водорода. Паскал, Тарбелл (The kinetics of the oxidation of a mercaptan to the corresponding disulfide by aqueous hydrogen peroxide. P. S. C. A. R. Revzin 38965. Кинетика окисления меркаптана в соответ-

ствующий дисульфид водной перекисью водорода. Паскал, Тарбелл (The kinetics of the oxidation of a mercaptan to the corresponding disulfide by aqueous hydrogen peroxide. P. S. C. A. R. Revzin 38965. Кинетика окисления меркаптана в соответ-

ствующий дисульфид водной перекисью водорода. Паскал, Тарбелл (The kinetics of the oxidation of a mercaptan to the corresponding disulfide by aqueous hydrogen peroxide. P. S. C. A. R. Revzin 38965. Кинетика окисления меркаптана в соответ-

ствующий дисульфид водной перекисью водорода. Паскал, Тарбелл (The kinetics of the oxidation of a mercaptan to the corresponding disulfide by aqueous hydrogen peroxide. P. S. C. A. R. Revzin 38965. Кинетика окисления меркаптана в соответ-

ствующий дисульфид водной перекисью водорода. Паскал, Тарбелл (The kinetics of the oxidation of a mercaptan to the corresponding disulfide by aqueous hydrogen peroxide. P. S. C. A. R. Revzin 38965. Кинетика окисления меркаптана в соответ-

ствующий дисульфид водной перекисью водорода. Паскал, Тарбелл (The kinetics of the oxidation of a mercaptan to the corresponding disulfide by aqueous hydrogen peroxide. P. S. C. A. R. Revzin 38965. Кинетика окисления меркаптана в соответ-

ствующий дисульфид водной перекисью водорода. Паскал, Тарбелл (The kinetics of the oxidation of a mercaptan to the corresponding disulfide by aqueous hydrogen peroxide. P. S. C. A. R. Revzin 38965. Кинетика окисления меркаптана в соответ-

к-той; более сильной, чем VI; сила ПК как к-ты уменьшается с увеличением числа  $\text{CH}_3$ -групп; влияние двух групп  $\text{CH}_3$  при одном атоме  $\text{C}$  больше, чем у разных атомов  $\text{C}$ . Константы равновесия  $K''$  образования ПК изменяются в ряду  $\text{I} < \text{III} > \text{IV} \approx \text{II} < \text{V}$ ; увеличение числа  $\text{CH}_3$ -групп в гликоле увеличивает стабильность ПК по отношению к распаду на реагенты, но с другой стороны вызывает стерич. затруднения; так, для IV  $K''$  в  $\sim 20$  раз меньше, чем для III. Предложена пространственная модель ПК с пятичленным кольцом (J, 2C, 2O), в котором атомы не лежат в одной плоскости. Скорость разложения ПК на продукты увеличивается в ряду  $\text{I} < \text{IV} < \text{V} < \text{III} < \text{II}$ . Результаты подтверждают предположение, что только отрицательный однозарядный ПК может распадаться на продукты р-ции.

III. Образование ПК изучено спектрофотометрически при длине волны  $\sim 2220 \text{ \AA}$ . Получено удовлетворительное согласие с данными по хим. кинетике. При pH 8,5—11,5 относительные скорости образования ПК изменяются в ряду этандиол  $> \text{I} > \text{II} \approx \text{IV} > \text{III} > \text{V}$ . Уменьшение скорости с увеличением числа  $\text{CH}_3$ -групп обязано стерич. эффектам. Авторы предполагают, что медленной стадией образования ПК является атака первого атома  $\text{O}$  в гликоле на атом  $\text{J}$  в VI с образованием моновнутрикмлексного соединения, быстро превращающегося в циклич. ПК. Скорость образования циклич. ПК уменьшается с увеличением pH для всех гликолей. Стерич. влияния ускоряют распад ПК.

IV. При окислении V при pH 4,5 скорость образования ПК сравнима со скоростью его распада на продукты. Из кинетич. данных двумя методами вычислены скорость образования ПК 2,1—1,95 л/моль сек, распада ПК на V и VI  $(140-77) \cdot 10^{-4} \text{ сек}^{-1}$ , на продукты р-ции  $(300-247) \cdot 10^{-4} \text{ сек}^{-1}$ . Дан метод анализа кинетич. кривой, показывающий наличие или отсутствие равновесия между реагентами и ПК.

А. Ревзин 38967. К кинетике редуктона и псевдоредуктона. II. Эйлер, Хассельквист (Zur Kinetik der Reduktone und Pseudo-Reduktone. II. Euler Hans von, Hasselquist Hans), Arkiv kemi, 1957, 11, № 5, 407—417 (нем.)

При р-ции оксикоменовой к-ты с реактивом Тилльманса (I) прибавление фосфатного буфера сдвигает максимум зависимости скорости от pH в сторону больших pH и значительно сокращает время р-ции. Редуктоны, в которых эндогруппы не расположены рядом с карбонилем (напр., бензони, диоксиацетон, пирокатехин), действуют как редуктоны: при pH  $> 7-9$  время р-ции значительно сокращается вследствие образования при этих pH диазонионов. Исследовано восстановление I рядом псевдоредуктонов. Эфиры диацетилярной и сукцинилярной к-т, а также дигидроксихинокалии восстанавливают I в цел. р-рах, эфир  $\alpha$ -дикетoadипиновой к-ты и бензоилформон — в кислых р-рах, 2-окси-3,5-дифенилпипразин не реагирует с I. Из аминов эфир  $\alpha$ -амино- $\beta$ -кетомасляной к-ты восстанавливает I в кол-ве вдвое меньше ожидаемого;  $(\text{HCN})_4$  реагирует с I в нейтр. и слабоскислых р-рах; скорость восстановления I  $\alpha$ -фенилендиаминном уменьшается с увеличением pH. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 71147.

А. Ревзин 38968. Газовое инициирование двуокисью азота процесса окисления циклогексана в жидкой фазе. Денисов Е. Т., Эмануэль Н. М., Ж. физ. химии, 1957, 31, № 6, 1266—1275 (рез. англ.)

Получены кинетич. ур-ния для цепной р-ции с выржденным разветвлением на промежуточном продукте в случаях линейного и квадратичного обрыва цепей. Показано, что создание большой скорости зарождения цепей  $W_0$  при помощи газового инициатора



(РЖХим, 1956, 50223) резко ускоряет р-цию в начальный период ее развития, а прекращение иницирования цепей в идущей р-ции может не сказаться на кинетике промежуточного продукта при больших глубинах р-ции и не слишком больших  $W_0$ . Эти выводы подтверждаются эксперим. данными по кинетике окисления циклогексана в присутствии  $\text{NO}_2$  при 110 и 140°. Кроме иницирующего действия  $\text{NO}_2$ , в ее присутствии наблюдается снижение предельных конц-ий промежуточных продуктов: циклогексанона, циклогексанола и гидроперекиси циклогексила. Спектроскопически доказано образование циклогексилнитрата и  $\text{HNO}_3$  (при низких т-рах) при иницировании  $\text{NO}_2$ . Совместное действие  $\text{NO}_2$  и катализатора, стеарата  $\text{Co}$ , приводит к еще большему ускорению р-ции. З. Майзус 38969. Влияние добавления некоторых углеводов на скорость разложения растворов алюмината натрия с внесением зародышей. Сато (Effect of the addition of some carbohydrates on the decomposition rate of sodium aluminate solutions with seeding. Sato Tai-ichi), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, 30, № 5, 477—482 (англ.)

С целью изучения влияния органич. в-в изучена при 30° кинетика разложения р-ров алюмината  $\text{Na}$  (I) в присутствии глюкозы (II), сахара (III) и крахмала (IV) с внесением 5 и 10% (от кол-ва  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в I) гидрат-гилита (V) в качестве зародыша. При 5% V увеличение кол-ва II и III уменьшает скорость осаждения, причем II действует сильнее, чем III. С ростом конц-ии IV скорость р-ции увеличивается. Увеличение кол-ва V до 10% ускоряет р-цию в большей степени, по сравнению с замедлением в присутствии II и III, но в меньшей степени, чем ускоряет ее IV. Значительное увеличение вязкости р-ра в присутствии IV не является причиной влияния IV на скорость р-ции. Автор считает, что II или III образуют с  $\text{Al}^{3+}$  или  $\text{Al}(\text{OH})_3$  растворимые соединения; IV уменьшает активную поверхность зародышей, но способствует агломерации частиц в р-ре. А. Ревзин

38970. Кривые расходования формальдегида и кривые скоростей в реакциях фенола с формальдегидом; соотношения между метилольной и метиленовой реакциями. Манакэ (Manaka Kazuo), Kōgō Kagaku Zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 12, 1440—1443 (японск.)

38971. Иницирующее действие некоторых ацильных перекисей. Минскер К. С., Ступень Л. В., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 10, 2875—2877

Сопоставлено иницирующее действие перекисей ацетилбензоила (I), бензоила (II), ацетилированного (III) и бензоилированного (IV) производных гидроперекиси оксикиклогексила (определялось по скорости образования перекисных соединений в начале полимеризации хлористого винила в присутствии воздуха). По влиянию на скорость образования перекисных соединений в хлористом виниле исследованные в-ва располагаются в ряды при 45°:  $\text{II} > \text{I} > \text{IV} > \text{III}$ , при 55°:  $\text{II} > \text{IV} > \text{I} > \text{III}$ . Эти результаты, по мнению авторов, подтверждают высказанное ранее предположение (РЖХим, 1957, 769), что между скоростью окислительного действия перекисей (по отношению к  $\text{H}_2$ ) и их иницирующим действием нет прямой связи, так как механизмы этих р-ций различны. Р. Милютинская

38972. Распад перекиси бензоила в спиртах. И. Ка-то, Масио, Kōgō Kagaku Zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, 380—383 (японск.)

38973. Влияние давления на некоторые свободно-радикальные реакции 1,2-дихлорэтилена. Эвальд, Хейман, Стачбери (The effect of pressure on some free-radical reactions of 1:2-dichlorethylene. Ewald A. H., Hamann S. D., Stutchbury J. E.), Trans. Faraday Soc., 1957, 53, № 7, 991—996 (англ.)

Исследовалось влияние давления (до 3000 ат) на р-ции изомеризации и полимеризации в жидкой фазе цис-(I) и транс-изомеров дихлорэтилена (II) в присутствии  $\text{J}_2$  и перекиси бензоила. Константы скорости р-ции изомеризации при всех давлениях прямо пропорциональны  $[\text{J}_2]^{1/2}$ .  $k_1 = 0,77 \cdot 10^{-4} [\text{J}_2]^{1/2}$  и  $k_2 = 2,23 \cdot 10^{-4} [\text{J}_2]^{1/2}$  при 3000 ат и 150°. Р-ция полимеризации при 3000 ат и т-рах 80—120° достигает 33—40%. Р-ция изомеризации при 120—150° составляет 11%, а при 80—90° 1—3%. Предложен механизм изомеризации  $\text{J}_2 \rightleftharpoons 2\text{J} \cdot$ ;  $\text{J} \cdot + \text{I} \rightarrow \cdot\text{CHCl}-\text{CH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{II} + \text{J} \cdot$ . В присутствии перекиси бензоила идут р-ции:  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 \rightarrow 2\text{R} \cdot$ ,  $\text{R} \cdot + \text{I}$  (или II)  $\rightarrow \cdot\text{CHCl}-\text{CH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{CHCl}=\text{CH} + \text{Cl} \cdot$ ,  $\text{Cl} \cdot + \text{I}$  (или II)  $\rightarrow \cdot\text{CHCl}-\text{CH}_2\text{Cl}$  (III). Далее происходит рост цепи, приводящий к полимеризации. Изомеризация наступает при отщеплении  $\text{Cl} \cdot$  от III. В. Марковский

38974. Жидкофазное окисление углеводородов в присутствии этиловой жидкости. II. Химизм процесса. Шимонаев Г. С., Рожков Н. В., Ж. физ. химии, 1957, 31, № 2, 387—394

Скорость окисления углеводородов в присутствии этиловой жидкости (I) увеличивается с повышением т-ры от 75 до 100° и при увеличении конц-ии I от 0,33 до 0,78 вес. %; период индукции  $\tau$  при этом резко сокращается. Кажущаяся энергия активации равна 9 ккал/моль. Добавки перекисей (гидроперекиси изопропилбензола, изопропил-н-бутилперекиси, тетраперекиси) резко ускоряют окисление, что, по мнению авторов, связано с взаимодействием I и перекиси, в результате которого образуются активные продукты, иницирующие окисление. Антиокислитель л-оксифениламин, так же как дезактиватор металла дисацетилденэтилендиамин, увеличивают  $\tau$ . Действие антиокислителей объясняется локализацией радикалов  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Pb}$ . Авторы считают, что результаты работы подтверждают предложенный ранее (часть I, РЖХим, 1956, 53945) механизм процесса. Автокаталитич. ускорение р-ции окисления углеводородов, содержащих I, связано, по их мнению, с диссоциацией I на этильный и алкилсвинцовый радикалы. Последние взаимодействуют с перекисями, образующимися при окислении с образованием новых радикалов, продолжающих цепь. З. Майзус

38975. Самоокисление бутилметакрилата. Экснер, Богданецкий (Autoxydace butylmethacrylate. Exner Josef, Bohdanecký Miloslav), Chem. listy, 1957, 51, № 5, 952—960 (чешск.); Collect. Czechoslov. chem. commun., 1958, 23, № 2, 239—248 (нем.; рез. русск.)

При р-ции бутилметакрилата с  $\text{O}_2$  при нормальном давлении и 30° образуется сополимер (С) в мол. соотношении 1:1 (мол. в.  $\sim 2000$ ). Р-р автокаталитическая, образовавшиеся С распадаются на радикалы, иницирующие дальнейший ход самоокисления. Р-цию ускоряют соединения, дающие радикалы, или же соединения, способные к самоокислению (дибутиловый эфир). Гидрохинон р-цию тормозит, органич. основания (пиперидин, пиперазин) ее замедляют. С 10%-ном толуольном р-ре термически разлагается по мономолекулярному закону до формальдегида и бутилового эфира пировиноградной к-ты. Распад 10%-ного р-ра С в  $\text{CH}_3\text{OH}$  при 25°, катализированный органич. основаниями, является р-цией 2-го порядка, протекает по ионному механизму и не вызывает полимеризации. Распад С, катализированный ионами  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{SO}_3^{2-}$ , протекает по радикальному механизму и сопровождается полимеризацией. А. Ким

38976. Скорость этанолиза и гидролиза бромистого этилена в смесях вода-этанол. Кильпи (Die Geschwindigkeit der Athanolyse und der Hydrolyse des

Athylbromids in Wasser — Äthanolgemischen. Kilpi S., Acta chem. scand., 1957, 11, № 7, 1143—1152 (нем.)  
Кинетика сольволиза  $C_2H_5Br$  изучалась в смесях  $H_2O : C_2H_5OH$  (I) 1:10 и 1:1 и в чистом I при 45—75° кинетически; при этом вводилась поправка на поглощение щелочи в I. Скорость этанолиза ( $k_2'$ ) и гидролиза ( $k_2''$ ) примерно пропорциональна стехиом. конц-иям  $H_2O$  и I в смесях. Отношение  $k_2''/(H_2O) : k_2'/(I)$  уменьшается с ростом т-ры. Энергия активации  $E$  этанолиза 24—25,1, гидролиза 21,8—23,3 ккал/моль, энтропия активации  $\Delta S^*$  от —22,8 до —19,6 и от —25,6 до —21,5 энтр. ед. соответственно. Незначительное влияние состава смеси на скорость этанолиза и гидролиза автор объясняет параллельным изменением величин  $E$  и  $\Delta S^*$ , компенсирующим друг друга. При увеличении конц-ии  $H_2O$  в смеси происходит сольватация молекул I, а также ассоциация молекул  $H_2O$ .

А. Ревзин  
38977. Селективность катализаторов в реакции хлорирования ароматических углеводородов. Лепаж, Юнгере (La sélectivité des catalyseurs dans la chloration des hydrocarbures aromatiques. Lepage Jean, Jungers Joseph-Charles), C. r. Acad. sci., 1957, 244, № 24, 2915—2918 (франц.)

Исследовалась кинетика жидкофазного хлорирования бинарных смесей: м-ксилол-о-ксилол, толуол-п-ксилол, о-ксилол-п-ксилол и м-ксилол-п-ксилол газовой фазой  $Cl_2$  при 20° в присутствии катализаторов  $HCl$ ,  $CCl_3COOH$ ,  $CHCl_2COOH$ ,  $SnCl_4$ ,  $FeCl_3$ ,  $J_2$ . Соотношение констант скоростей р-ций хлорирования отдельных компонентов при одном и том же катализаторе сохраняется постоянным, независимо от колич. состава исходной смеси. Величины же отношений констант скоростей р-ций хлорирования отдельных компонентов для одинаковых смесей при разных катализаторах оказываются непостоянными, зависящими от селективности катализатора. Особенно заметно это для смесей, содержащих м-ксилол. Было исследовано также параллельное образование различных изомеров при хлорировании индивидуальных соединений орто-пара-изомера для толуола, 2- и 4-изомера для м-ксилола и 3- и 4-изомера для о-ксилола. Найдено, что отношения констант скоростей р-ций образования этих изомеров при использовании различных катализаторов также не остаются постоянными. Подобные различия в селективности действия катализаторов, по мнению авторов, несовместимы с гипотезой об образовании одного и того же промежуточного реакционного комплекса во всех этих р-циях.

В. Вассерберг  
38978. Кинетика реакции между формальдегидом и аммиаком. Бос (Kinetics of the reaction between formaldehyde and ammonia. Bose Sameer), J. Indian Chem. Soc., 1957, 34, № 9, 663—667 (англ.)

Кинетика р-ции  $HCHO$  (I) с  $NH_4OH$  (II) в водн. р-ре с образованием гексаметилен тетраамина изучалась по изменению конц-ии I при 15 и 20°. Р-ция следует 3-му порядку. Показано, что в ходе р-ции образуется промежуточный комплекс, который в присутствии разб.  $CH_3CO_2H$  гидролизует на I и II в эквимолекулярных кол-вах. Предложен механизм р-ции:  $I + NH_3 \rightleftharpoons H_2C = NH$  (III) +  $H_2O$ ;  $2III + I \rightarrow H_2C = NCH_2N = CH_2$  (IV) +  $H_2O$  (медл.),  $2IV \rightarrow (CH_2)_6N_4$ .

А. Ревзин  
38979. О каталитическом действии эфиров. Чхенкелли А.З., Сообщ. АН ГрузССР, 1957, 19, № 1, 37—40  
Обсуждается вопрос о природе каталитич. действия простых и сложных эфиров при р-ции взаимодействия металла с эфирным р-ром галогена. Определена теплота растворения брома в этиловом эфире: 8,8 ккал/моль. Делается вывод о том, что каталитич. действие эфиров связано с теплотой растворения в них галогенов и степенью диссоциации последних. В. Пикаева

38980. Спектрометрические измерения концентрации свободных радикалов в водородных пламенах. Булевич, Сагден (Spectrometric measurements of the concentrations of free radicals in hydrogen flames. Bulewicz E. M., Sugden T. M.), Proc. Colloquium Spectroscopicum Internat. VI, London, Pergamon Press, 1957, 20—27, Discuss., 27 (англ.)

В пламена смесей  $H_2-O_2-N_2$  вводились следы Cu или добавки 1% NO и по интенсивностям эмиссионных спектров  $CuH$ ,  $CuOH$  или  $NO_2^*$ , образующихся по р-циям:  $H + Cu + X \rightleftharpoons CuH + X$  ( $X$  — третья частица),  $Cu + OH + X \rightleftharpoons CuOH + X$ ;  $NO + O \rightarrow NO_2^* + h\nu$ , определялись конц-ии H, OH или O в зоне горения. Измерения проводились в столбике пламени, высотой (h) 2—10 см над уровнем горелки, т-ра которого (1600—2400° K) в разных точках отличалась не более, чем на 10—30°. Конц-ия H с увеличением h падает, а конц-ии OH и O проходят через минимум. Кривая  $[O] = f(h)$ , полученная расчетным путем в предположении, что в зоне горения имеет место равновесие  $H + OH \rightleftharpoons O + H_2$ , практически совпадает с полученной из измерений интенсивности спектров  $NO_2^*$ .

Г. Королев  
38981. Спектры пламен в активном азоте. Дженнингс, Линнетт (Spectra of flames supported by active nitrogen. Jennings K. R., Linnett J. W.), Nature, 1957, 180, № 4597, 1272 (англ.)

В струю  $N_2$  из ВЧ-разряда при давл. 2—4 мм рт. ст. вводились добавки  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$ , *цис*- $CHCl=CHCl$ ,  $CHCl=CCl_2$ ,  $CCl_2=CCl_2$ ,  $CH_2Cl_2$ ,  $CHCl_3$ ,  $CHCl_4$ ,  $C_2H_5Cl$  и  $C_2D_2$ . На конце трубки, по которой вводилась добавка, образовывалось пламя, спектр которого фотографировался. Во всех случаях наблюдались полосы CN в красной и фиолетовой областях спектра. В-ва, содержащие Cl, дают полосы в области 2790 Å; в-ва, содержащие H, — в области 4315 Å (переход  $2\Delta \rightarrow 2\pi$  в CN); полос в области 3889 Å (переход  $2\Sigma \rightarrow 2\pi$  в CN) не обнаружено. Видны пределы схождения полос NH при 3360 и 3370 Å. Для  $CHCl_3$  полосы CN и NH слабы; для  $CH_2Cl_2$  они очень интенсивны. Полосы Свана  $C_2$  обнаружены для  $C_2H_2$  и  $C_2H_4$  и не обнаружены для  $CCl_4$ . Наблюдается сложная группа полос с пределами схождения в области 3290 Å для всех в-в, кроме  $H_2$ ,  $CCl_4$ ,  $C_2Cl_4$  и, возможно,  $CHCl_3$ . Показано, что эти полосы появляются не из-за образования водородсодержащих в-в, напр., HCN.

В. Скурат  
38982. Обзор информации о взрывах в парах и газах. Палмер (Progress review № 38: A review of information on selected aspects of gas and vapour explosions. Palmer K. N.), J. Inst. Fuel, 1956, 29, № 186, 293—309 (англ.)

В статье дан подробный обзор по эксперим. методам определения нормальной скорости распространения пламени и влиянию на нее т-ры и давления; по скорости распространения вибрирующих и турбулентных пламен; по методам расчета т-ры пламени; по распространению пламени и детонации газовых смесей (статических и потока) в длинных трубопроводах, включая вопросы влияния давления и скорости газа, местоположения поджигающей поверхности, дросселирования и пр.; по теории детонации; по скорости нарастания и максим. давления при взрывах; по зависимости между площадью предохранительного отверстия для сброса давления и максим. давлением взрыва; по устройствам для быстрого сброса давления при взрывах и по гашению пламени твердыми поверхностями, включая вопросы проскока пламени в горелках, скорости горения и охлаждения пламени, гасящих и безопасных зазоров, а также систем пламягасителей. Библ. 435 назв.

Л. Пашковская  
38983. Стабилизация пламени в высокоскоростном потоке. Зелинский, Уокер, Розен (Flame



stabilization in high speed streams. Zelinski J. J., Walker R. E., Rosen P. Amer. Rocket Soc. [Preprints], 1955, № 271, 42 pp. ill.) (англ.)

Рассмотрены условия возникновения и распространения пламени в среде, движущейся с большой скоростью, напр. в потоке горючей смеси в ракетном двигателе, а также расчет и конструирование устройств для стабилизации так называемых «пламядержателей» (II) в виде сплошного или перфорированного диска, устанавливаемого по оси камеры сгорания; за II образуется зона циркуляции газов, в которой смесь несколько задерживается и сгорает более полно. Из этой зоны пламя распространяется затем в поток вновь поступающей смеси и таким образом поддерживается непрерывность горения. Сопоставление условий стабилизации пламени в различных II может быть проделано на основе критерия стабильности  $K = A_r / P^2 V_r$ , где  $A_r$  и  $V_r$  — весовой расход газа и объем зоны циркуляции;  $P$  — давление в камере сгорания. Для II со сплошным диском этот критерий может быть подсчитан по ф-ле  $K = 2F_b (A/P^2 D^3)/\pi$ , а для II с перфорированным диском по ф-ле  $K = 2F_c \times (A/P^2 D^2 d)/\pi N$ , где  $D$  — эквивалентный диаметр диска,  $m$ ;  $d$  — диаметр отверстий на нем,  $m$ ;  $N$  — число отверстий;  $F_b = 97,5 D^{2,5} H_L$ ,  $F_c = 0,351 \cdot U^{-0,88} (18100D - 625) \cdot H_L$ ,  $H_L$  — доля уменьшения мощности в зоне циркуляции вследствие потерь тепла;  $U$  — скорость потока газов в сечении II,  $m/sec$ ;  $A$  — весовой расход газа в камере сгорания.

А. Ровинский  
38984. О тушении быстро распространяющихся пламен порошкообразными веществами. Буше, Дельбурго, Лаффитт (Sur l'extinction des flammes à grande vitesse de propagation par les substances pulvérisées. Bouchet Robert, Delbourg Ralph, Laffitte Paul), C. r. Acad. sci., 1957, 244, № 5, 606—609 (франц.)

Наблюдавшийся ранее (РЖХим, 1958, 31779) эффект тушения быстрых пламен слоем порошкообразного оксалата К (I) исследовался применительно к детонационным пламенам. Тушение происходит только при распылении I в преддетонационном периоде ударной волны, распространяющейся впереди пламени, напр. в смеси 10%  $C_2H_6$  + 45%  $O_2$  + 45%  $N_2$ , при скорости пламени 400  $m/sec$ . Тушение отсутствует в смесях со скоростью детонации. >2100  $m/sec$ . В этих случаях введение I приводит к сокращению преддетонационного периода, к ускорению пламени и даже к возникновению пламен со скоростью, превышающей скорость взрывной волны (напр., в смеси  $CH_4$  +  $2O_2$  +  $N_2$ ).

А. Соколик

38985. Термическое разложение  $\alpha$ -азид свинца. Гриффитс, Грукс (The thermal decomposition of  $\alpha$ -lead azide. Griffiths P. J. F., Grocock J. M.), J. Chem. Soc., 1957, Aug., 3380—3389 (англ.)

При 262—295° манометрически в вакууме изучена кинетика разложения образцов  $\alpha$ -азид свинца (I), состоящих из монодисперсных монокристаллов. Начальная быстрая стадия р-ции с энергией активации 15  $kcal/mol$ , по мнению авторов, обусловлена распадом образующегося на поверхности кристаллов основного карбоната свинца; следующая за ней автокаталитич. стадия разложения I протекает со скоростью:  $dv/dt = 10^{16} \cdot t^4 \exp(-261\,000/RT) \text{ см}^3/sec \cdot \text{см}^2$  поверхности I. Определена скорость образования зародышей новой фазы на поверхности кристаллов I:  $dn/dt = 10^{18} \cdot t \exp(-110\,000/RT) \text{ см}^{-2}/sec$ , и скорость трехмерного роста зародышей:  $10^{14} \cdot t^3 \exp(-50\,000/RT) \text{ см}^3/sec$ . Обсуждается вопрос о природе зародышей и о механизме их роста.

Г. Королев

38986. Термохимия и реакционная способность азидов. III. Термическое разложение азид серебра и

его сенсibilизация искусственными дефектами решетки. Грей, Уоддингтон (Thermochemistry and reactivity of the azides. III. Thermal decomposition of silver azide and its sensitization by artificial lattice defects. Gray P., Waddington T. C.), Proc. Roy. Soc., 1957, A241, № 1224, 110—121 (англ.)

Манометрическим методом изучена кинетика разложения чистого  $AgN_3$  (I) и I, сенсibilизированного введением в кристаллич. решетку монов. амина. Введение осуществлялось соосаждением солей. Скорость разложения чистого I подчиняется

у-нию  $d[N_2]/dt = k[AgN_3]^{2/3}$ . Найдена энергия активации  $E = 36 \pm 5 \text{ ккал/моль}$ . Разложение сенсibilизированного I происходит со значительно большей скоростью и при более низкой т-ре приобретает взрывной характер; однако кинетика и энергия активации практически не отличаются от найденных при разложении чистого I. Предварительное облучение образцов видимым и УФ светом не влияет на скорость термич. разложения I. Изучена ионная проводимость образцов и найдена энергия активации ионной проводимости  $E = 10,6 \text{ ккал/моль}$ . Рассматривается механизм разложения азидов; различие в свойствах азидов  $Ag$  и  $Th$  и азидов щел. металлов объяснено на основе сравнения физ. свойств их кристаллич. решеток. Проведено теоретич. вычисление энергии активации разложения ряда азидов.  $E$  активации I равна 40  $kcal/mol$ , что хорошо согласуется с эксперим. данными. Часть II см. РЖХим, 1957, 29860. Л. Березкина

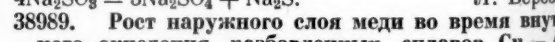
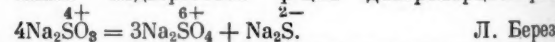
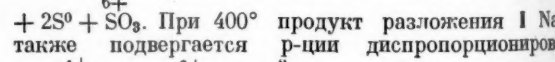
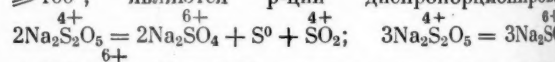
38987. Высокотемпературное окисление кремния. Ло (The high temperature oxidation of silicon. Law J. T.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 9, 1200—1205 (англ.)

Окисление Si изучено по поглощению  $O_2$  при 1000—1300° K и давлении  $O_2$   $7 \cdot 10^{-3}$ — $5 \cdot 10^{-2}$   $mm$  рт. ст. Кинетика р-ции следует параболич. закону:  $p = 2K \cdot (t/n) + c$  ( $n$  — число молекул  $O_2$ , прореагировавших за время  $t$ ;  $K$  — константа скорости); скорость р-ции определяется скоростью диффузии  $O_2$  через пленку окисла.  $K$  сильно зависит от давления  $O_2$ , что, по мнению автора, объясняется влиянием  $O_2$  на электр. поле поверхности Si. Найдено, что для быстрого удаления окисной пленки в несколько сот А с поверхности Si необходим нагрев в высоком вакууме до 1500° K. В присутствии пленки окисла на поверхности Si скорость испарения Si понижается на ~2 порядка, а энергия активации процесса не изменяется.

Л. Обухова

38988. Автoreдоксация пироксернистокислого натрия ( $Na_2S_2O_5$ ) в твердой фазе. Милобедзкий, Рудницкий (L'autorédoxydation du métabisulfite de sodium ( $Na_2S_2O_5$ ) en phase solide. Milobedzki T., Rudnicki R.), Bull. Acad. polon. sci., 1957, Cl. 3, 5, № 5, 527—531 (франц.; рез. русск.)

Исследовано разложение твердого  $Na_2S_2O_5$  (I) в атмосфере медленно протекающего  $N_2$  при 100—400°. Найдено, что разложение сухого I происходит уже при 100° и основным процессом является р-ция  $Na_2S_2O_5 = Na_2SO_4 + SO_2$ . Побочными процессами, происходящими при  $t$ -рах  $\geq 100^\circ$ , являются р-ции диспропорционирования



Л. Березкина

38989. Рост наружного слоя меди во время внутреннего окисления разбавленных сплавов Cu—Al в оболочке  $Cu_2O$ —Cu. Вуд (Growth of external copper layers during the internal oxidation of dilute Cu—Al alloys in  $Cu_2O$ —Cu pack. Wood D. L.), J. Metals, 1956, 8, № 10, Sec. 2, 1252—1256 (англ.)

Показано, что при внутреннем окислении сплавов

Си + 0,22 вес. % Al и Си + 0,84 вес. % Al, проведенном в герметически закрытом медном сосуде при 1000° в присутствии смеси  $\text{Si}_2\text{O}$  — Си за счет кислорода  $\text{Si}_2\text{O}$ , на поверхности образцов образуется слой чистой Си. Если источниками кислорода служат NiO или CoO, образования поверхностного слоя Си не наблюдается. Толщина образованного слоя Си пропорциональна кол-ву поглощенного кислорода. Отмечено, что при окислении с помощью  $\text{Si}_2\text{O}$  на W образуется заметный слой Си, а на чистых Си или Pt слой не образуется. По мнению автора,  $\text{Si}_2\text{O}$  испаряется в виде молекул, диссоциирующих на поверхности сплава, поглощая кислород с образованием  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , или на поверхности W, окисляющегося до  $\text{WO}_3$ ; Си, образованная при диссоциации  $\text{Si}_2\text{O}$ , осаждается на этих поверхностях в виде слоя.

О. Крылов

**38990. Изучение механизма восстановления свинца при обработке свинцового стекла в восстановительном пламени.** Китайгородский И. И., Шелюбский В. И., Ж. физ. химии, 1957, 31, № 6, 1285—1294 (рез. англ.)

Электронномикроскопическим и оптич. методами изучено восстановление свинцового стекла (I) состава  $\text{SiO}_2$  55,3,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  1,7, PbO 30,  $\text{K}_2\text{O}$  9,2,  $\text{Na}_2\text{O}$  3,8% в пламени газовой горелки при 1200°. Восстановленный Pb выделяется в виде частичек металлич. Pb, покрытых поверхностной пленкой, обогащенной  $\text{SiO}_2$ . Обработка практически не влияет на прочность I. Измерены изменения поверхностной электропроводности, коэф. светопропускания, зеркального и диффузного отражения I в зависимости от длительности обработки. Авторы считают, что восстановление PbO происходит за счет диффузии газов из пламени в поверхностные слои стекла; сначала при восстановлении I образуется атомарный Pb, а затем атомы Pb и микрочастицы соединяются в более крупные агрегаты; одновременно под действием высокой т-ры пламени происходит испарение металлич. Pb с поверхности стекла. А. Ревзин

**38991. Эманулирующая способность как критерий состояния твердых тел. (Тезисы).** Старик И. Е., Меликова О. С., Прobl. кинетики и катализа, 1957, 9, 314

**38992. Еще раз по поводу одного уравнения кинетики реакций твердых веществ.** Маркевич С. В., Ж. физ. химии, 1957, 31, № 12, 2763—2764

Дискуссионная статья. См. РЖХим, 1956, 39065.

**38993. Еще раз по поводу замечаний С. В. Маркевича.** Павлюченко М. М., Ж. физ. химии, 1957, 31, № 12, 2765

Дискуссионная статья. См. пред. реф.

**38994. Основы химии ферментов и антиметаболитов с точки зрения теории катализа.** Баландин А. А., Докл. АН СССР, 1957, 114, № 5, 1008—1011

С точки зрения мультиплетной теории катализа рассмотрен механизм действия ферментов как колл. микрогетерог. катализаторов с высокой активностью и избирательностью действия. В ферментативных р-циях выделены индексные группы реагирующих атомов, в большинстве случаев — дублетные или триплетные. Автор указывает, что узкая избирательность действия ферментов обусловлена влиянием внеиндексных групп атомов (заместителей), изменяющих энергию связи в индексе, а скорость р-ции в значительной степени зависит от структурного соответствия заместителей. По мнению автора, наиболее благоприятным оказывается наложение заместителей рядом с активным центром, для чего необходимы соответствующие выемки близкой формы на поверхности фермента; адсорбция внеиндексных групп, снижая энергетич. барьер р-ции, усиливает сопрякосование индексных атомов с активными центрами фермента. Автор считает, что действие антиметаболитов связано с адсорб-

цией их боковых цепей на структурно близких выемках белковой части ферментов. Получение иммунных тел должно быть связано со структурным соответствием молекул антител и первоначальных ферментов.

С. Киперман

**38995. Применение функций кислотности для изучения кинетики и механизма кислотного катализа.** Лонг, Пол (Application of the Ho acidity function to kinetics and mechanisms of acid catalysis. Long F. A., Paul M. A.), Chem. Revs, 1957, 57, № 5, 935—1010 (англ.)

Обзор. Библ. 252 назв.

**38996. Выяснение роли кислорода ванадиевых катализаторов в процессе окисления сернистого газа. (Тезисы).** Стукановская Н. С., Ройтер В. А., Вайнштейн Ф. М., Прobl. кинетики и катализа, 1957, 9, 133. Дискус., 134—142

**38997. Каталитическое дейтерирование и обмен ацетона на металлических пленках, полученных конденсацией из пара.** Кембалл, Стоддарт (The catalytic deuteration and exchange of acetone on evaporated metal films. Kemball C., Stoddart C. T. H.), Proc. Roy. Soc., 1957, A241, № 1225, 208—222 (англ.)

Масс-спектрометрически изучено взаимодействие паров  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$  (I) с  $\text{D}_2$  на напыленных в вакууме пленках Rh, Pd, Pt, Ni, W, Fe, Au и Ag в статич. условиях. Основными р-циями между I и  $\text{D}_2$  на изученных металлах являются обмен H—D и восстановление I в изопропиловый спирт (II). Установлено падение каталитич. активности металлов в отношении обмена H—D в ряду  $\text{Rh} > \text{Pd} > \text{Ni} > \text{Pt} > \text{W} > \text{Fe} > \text{Au} > \text{Ag}$ , симбатное с уменьшением d-характера интерметаллич. связей. Основным первичным продуктом обмена является  $d_1$ -I, в заметных кол-вах образуются  $d_2$ - и  $d_3$ -I, в значительно меньших кол-вах образуются  $d_4$ -,  $d_5$ - и  $d_6$ -I. Высказано предположение, что обмен происходит преимущественно через стадию образования ацетонил-радикала, лишённого одного атома H; допускается также промежуточное образование радикала, лишённого всех атомов H у одной из метильных групп. Значительное образование II при т-рах обмена H—D имеет место на Ni, Fe и W, причем на Ni и Fe накопление II в продуктах приводит к торможению скорости обмена, сопровождающемуся увеличением энергии активации. Авторы считают, что восстановление I представляет собой простое присоединение двух атомов H к карбонильной связи. Разности между энергиями активации дейтерирования и гидрирования, найденные для Pt, Ni и Fe, точно соответствуют разностям нулевых энергий связей атомов H и D с металлом.

М. Сахаров

**38998. О каталитическом разложении азотистой кислоты.** Азим, Сараф (A note on the catalytic decomposition of nitrous acid. Azim M. A., Saraf S. D.), J. Indian Chem. Soc., 1956, 33, № 10, 763-764 (англ.)

С помощью колориметрич. анализа изучено каталитич. разложение  $\text{HNO}_2$  в присутствии 1 г катализаторов:  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  (I),  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{O}$  (II), жидкого парафина (III),  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (IV) и молибденовой к-ты (V). Установлено, что I ускоряет р-цию в ~2 раза, а II, III, IV и V замедляют соответственно в 2, 10—15, 40—50 и 60—80 раз.  $\text{NaNO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  каталитич. действия не проявляют.

Г. Левин

**38999. Исследование дегидрогенизации бутан-бутиленовых смесей при помощи меченых атомов.** Баландин А. А., Нейман М. Б., Богданова О. К., Исагулянц Г. В., Щеглова А. П., Попов Е. И., Прobl. кинетики и катализа, 1957, 9, 45—60. Дискус., 91—94

В условиях дегидрогенизации бутан-бутиленовых смесей образование дивинила происходит за счет



дегидрогенизации бутилена; бутан непосредственно в дивинил практически не превращается. Иными словами, предшественником дивинила является бутилен, причем константа скорости его десорбции больше, чем константа скорости дегидрогенизации. Определены скорости гидрирования бутилена и дегидрирования бутана. Углекислый газ образуется почти целиком из дивинила. Константы скоростей образования углекислоты из дивинила, бутилена и бутана относятся, как 60:4:1.

**39000.** Исследования кинетики каталитической гидрогенизации кетонов в жидкой фазе. Годмари (Recherches sur la cinétique l'Hydrogénation catalytique des cétones en phase liquide. Gaudermaris Gabriel de), Ann. chimie, 1956, 1, nov.—dec., 785—826 (франц.)

Гидрогенизация метилизобутилкетона (I) в метилизобутилкарбинол (II) в присутствии скелетного Ni-катализатора при 90—150° и начальных давлениях  $H_2$  70—150 атм протекает по нулевому порядку относительно исходных в-в; порядок р-ции увеличивается относительно I при снижении т-ры до 50° и относительно  $H_2$  — при снижении давления до 30—50 атм. Скорость р-ции не зависит от II. Энергия активации (E) гидрогенизации I равна 19 500 кал/моль; E гидрогенизации метилэтилкетона, метилпропилкетона и диэтилкетона равны соответственно 5000, 9300 и 10 100 кал/моль. Гидрогенизация двойной связи (на примере р-ров d-лимонена и гептена-1 в метаноле при pH 8—12,6) происходит с заметной скоростью, возрастающей с увеличением pH; гидрогенизация карбонильной связи при pH < 9,5 не происходит. Селективная гидрогенизация двойной связи (на примере окиси мезитила) осуществляется при умеренных давлениях, без р-рителя и при небольших конц-ях катализатора, порядок р-ции относительно окиси мезитила ~ 1. Предполагается, что р-ция протекает по механизму Ленгмюра — Хиншелвуда с предварительной адсорбцией водорода и карбонильной группы, занимающей на поверхности два места.

**39001.** Гидроформилирование и гидрогенизация метилакрилата в присутствии дикобальтоктакарбонила или пентакарбонила железа. Зависимость реакции от парциальных давлений окиси углерода и водорода. Утида, Бандо (Hydroformylation and hydrogenation of methylacrylate in presence of dicobalt octacarbonyl or iron pentacarbonyl. Dependence of reaction rate on partial pressures of carbon monoxide and hydrogen. Uchida Hiroshi, Bando Kenichiro), Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, 29, № 9, 953—956 (англ.)

Изучено гидроформилирование метилакрилата (I) в  $\beta$ -карбометоксипропионовый альдегид в смесях CO с  $H_2$  различного состава. В присутствии дикобальтоктакарбонила при 110° и парц. давлениях  $P_{CO}$  10—100 атм и  $P_{H_2}$  50—140 атм р-ция протекает с выходом до 80%. Скорость р-ции при  $P_{H_2} = 97$  атм падает с изменением  $P_{CO}$  через максимум при  $P_{CO} = 15$  атм. При низких  $P_{H_2}$  происходит частичное разложение  $Co_2(CO)_8$ . С увеличением  $P_{H_2}$  при фиксированном значении  $P_{CO} = 21$  атм скорость р-ции увеличивается. Полученные данные согласуются с полученными ранее данными Натта (РЖХим, 1956, 25201) по гидроформилированию циклогексана. Результаты качественно можно выразить ур-нием  $\omega = (aP_{H_2} / (bP_{H_2} + cP_{CO})) \cdot [Co_2(CO)_8][C_3H_6]$  ( $\omega$  — начальная скорость р-ции,  $a$ ,  $b$  и  $c$  — постоянные), полученным ранее для гидроформилирования диизобутена (РЖХим, 1957, 47426). В присутствии пентакарбонила железа при 110° р-ция не идет, а при 160° протекает гидрогенизация I в ме-

тилпропионат, которая ускоряется с увеличением  $P_{H_2}$  и замедляется с увеличением  $P_{CO}$ . При замене  $Fe(CO)_5$  железным катализатором, полученным восстановлением  $Fe_2O_3$  или разложением  $Fe(CO)_5$ , р-ция не идет.

**39002.** Исследования кинетики реакций: Каталитическая дегидрогенизация вторичного бутилового спирта в метилэтилкетон. Перона, Тодос (Reaction kinetic studies: catalytic dehydrogenation of sec-butyl alcohol to methyl ethyl ketone. Perona Joseph J., Thodos George), A. I. Ch. E. Journal, 1957, 3, № 2, 230—235 (англ.)

Авторы считают, что каталитич. дегидрогенизацию вторичного бутилового спирта в присутствии шариков из латуни (диам. ~ 3 мм) при 342, 371 и 399° и давл. 1 атм протекает в 3 стадии: 1) адсорбция молекулы спирта на активных местах; 2) разложение адсорбированной молекулы спирта с образованием кетона в паровой фазе и адсорбированного водорода; 3) десорбция водорода. Скорость этой р-ции выражается ур-нием:  $r_A = C[P_{A_i} - (P_{K_i}P_{H_i}/K)] / P_{K_i}[1 + K_A P_{A_i} + (K_{AK} \times (P_{A_i}/P_{K_i}))(P_{A_i}, P_{K_i}, P_{H_i}$  — соответственно парц. давления спирта, кетона и  $H_2$  у поверхности катализатора,  $K$  — константа равновесия,  $C$  — постоянная,  $K_A$  — константа адсорбционного равновесия спирта, увеличивающаяся с т-рой,  $K_{AK}$  — произведение  $K_A$  на константу равновесия стадии 2). По мнению авторов, скорость процесса определяется скоростью десорбции водорода. Показано влияние изменения поперечного сечения реактора на скорость р-ции. При вычислении парц. давлений компонентов реакционной смеси у поверхности с учетом эффекта массопередачи получены значения для кетона и  $H_2$ , отличающиеся от давлений этих в-в в объеме на ~ 33%. Указано, что за счет массопередачи рассчитанные значения скорости р-ции могут изменяться на ~ 8,7.

**39003.** Влияние диффузии при катализе с помощью ионообменников. Ноллер, Хеслер (Diffusionssefflüsse bei der Katalyse mit Ionenaustauschern. Noller Heinrich, Hässler Agathe), Z. phys. Chem. (BRD), 1957, 11, № 3-4, 267—272 (нем.)

Для выяснения роли диффузии при каталитич. разложении воды р-ров диазоуксусного эфира до эфира гликолевой к-ты и  $N_2$  (I) на катионообменнике — полистиролсульфокислоте (II) с диаметрами зерен 0,5—0,75 мм изучена р-ция (I) при 0,1° при различных степенях покрытия I ионами  $H^+$  (от 100% до ~ 1%). Остальная часть поверхности I, покрывалась ионами  $Na^+$ , не катализирующими изучаемую р-цию. Р-ция протекает по 1-му порядку. Константы скорости на разных образцах, отнесенные к одному  $H^+$ -иону на поверхности I, тем больше, чем меньше степень покрытия поверхности  $H^+$ -ионами; равные кол-ва  $H^+$ -ионов воздействуют тем эффективнее, чем дальше они удалены друг от друга на поверхности I. Напротив, эффективность определенного кол-ва I тем больше, чем больше степень покрытия его поверхности  $H^+$ -ионами; эксперим. константа скорости нелинейно возрастает при увеличении кол-ва I. По мнению авторов, описанные эффекты указывают на диффузионное торможение р-ции в порах I.

**39004.** Синтез Фишера — Троппа. Нитриды и карбонитриды как катализаторы. Шульц, Эйбелсон, Шоу, Андерсон (Fischer — Tropch synthesis. Nitrides and carbonitrides of iron as catalysts. Shultz J. F., Abelson Manuel, Shaw Leonard, Anderson R. B.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 12, 2055—2060 (англ.)

Приведены данные об изменении фазового состава полностью или частично азотированного Fe-катализа-

тора (K) в ходе синтеза Фишера — Трошпа при давл. 7,8 и 21,4 атм. K был получен восстановлением в  $H_2$  промотированного магнетита состава (в %):  $Fe_3O_4$  93,46,  $MgO$  4,61,  $SiO_2$  0,71,  $Cr_2O_3$  0,65 и  $K_2O$  0,57. Азотирование K проводилось в струе  $NH_3$  при 350—500°. При начальном  $N/Fe < 0,25$  основными компонентами азотированного K после проведения на нем синтеза являются магнетит и карбид Хагга, при начальном  $N/Fe \geq 0,25$  —  $\epsilon$ -карбонитрид (I). I образуется в условиях синтеза только в тех случаях, когда предварительное азотирование привело к образованию  $\epsilon$ -нитрида (II); другие формы нитридов превращаются в ходе синтеза в  $\alpha$ -Fe, карбиды и магнетит. При увеличении начального содержания N каталитич. активность (KA) K растет вплоть до  $N/Fe$  0,20—0,25, после чего остается постоянной. Присутствие I и II в K уменьшает скорость окисления K в ходе синтеза по сравнению с неазотированным K, увеличивает его KA, увеличивает выход спиртов и уменьшает выход  $H_2O$ . В ходе синтеза не обнаружено существенных изменений в KA и селективности K несмотря на прогрессирующее окисление K. По мнению авторов, это показывает, что окислению подвергается только внутренняя поверхность пор, по-видимому, практически не участвующая в каталитич. процессе. М. Сахаров

39005. Старение алюмосиликатных катализаторов крекинга. II. Электронномикроскопическое исследование. Адамс, Вог (Aging of silica-alumina cracking catalyst. II. Electron microscope studies. Adams C. R., Voge H. H.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 6, 722—727 (англ.)

По электронномикроскопич. данным кривая распределения по размерам частиц свежего алюмосиликатного катализатора (K), изучавшегося ранее (сообщение I, РЖХим, 1958, 20712), имеет узкий максимум, отвечающий среднему диаметру  $d$  частиц, равному 447 Å. Уд. поверхность K, вычисленная из электронномикроскопич. данных близка к величине, полученной методом БЭТ ( $S_A$ ). Обработка K водяным паром при 476 и 678°, уменьшающая  $S_A$  от 608 до 316 и 95  $m^2/g$ , приводит к кривым распределения с более пологими максимумами, отвечающими значениям  $d$  соответственно 64,5 и 214 Å. На электронных микрофотографиях при этом сохраняется ажурная микропористая структура исходных образцов. Старение K при 900—940° в токе сухого воздуха, уменьшающее  $S_A$  до 269 и 100  $m^2/g$ , или в вакууме при 1012° почти не изменяет положения максимума на кривой распределения, при этом и более сплошной структуре K. Авторы считают, что исходный K состоит из неплотно упакованных первичных агрегатов сферич. частиц с коэф. шероховатости, близким к 1. При обработке паром  $H_2O$  более крупные частицы K укрупняются за счет исчезновения мелких с сохранением общей формы и размеров агрегатов и относительного объема пор. Старение K при высоких т-рах в отсутствие водяного пара приводит к полному уничтожению микроскопич. областей за счет гетерог. спекания частиц, что подтверждают приведенные электронные микрофотографии образцов, покрытых монослоем метилового красного.

С. Киперман

39006. Загрязнение флюидных катализаторов крекинга. Некоторые основные данные о загрязнении металлами. Коннор, Ротрок, Беркхаймер, Льюм (Fluid cracking catalyst contamination some fundamental aspects of metal contamination. Connor J. E., Jr., Rothrock J. J., Birkhimer E. R., Leum L. N.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 2, 276—282 (англ.)

Изучены условия, влияющие на эффективность действия примесей Fe, Ni, Cr, Zn, Cu, V, Na, Ca на актив-

ность катализаторов крекинга (K). Fe, вводимое в K рекомендуемым авторами способом, снижает активность K в кипящем слое больше, чем активность фиксированного слоя K. При увеличении конц-ии Fe в K от 0 до 0,8 активность K монотонно снижается; чем ниже исходная активность K, тем эффективнее действие одного и того же кол-ва Fe. Наиболее эффективны примеси Ni, Fe, Cr, Cu, Ca и другие щел.-зем. металлы действуют менее эффективно. Влияние примесей металлов на активность K отличается от воздействия этих примесей на фактор углеобразования. Смесь Zn с 0,15% Fe действует на K сильнее, чем каждый из компонентов, но это увеличение действия неаддитивно. Смесь Na с 0,15% Fe действует значительно слабее, чем примесь одного Fe. Последовательность введения металлов также оказывает существенное влияние на их действие. Увеличение мол. веса среды, из которой вводится Fe, ослабляет его действие. Fe, введенное из водн. р-ров  $Fe(NO_3)_3$ , снижает активность K больше, чем Fe, введенное из р-ров нафтенатов. Деактивация K водяным паром с последующим введением Fe приводит к еще более резкому снижению активности; если примесь вводится в K до дезактивации его водяным паром, действие ее значительно слабее. Авторы предполагают, что действие примесей связано с изменением кислотности поверхности K и с появлением дегидрогенизационной активности последних, а также с изменением пористой структуры.

С. Киперман

39007. Синтез винилацетата в газовой фазе. I. Кинетика и оптимальные условия реакции. Янда (Synthesis of vinylacetate in gaseous phase. I. Reaction kinetics and optimal reaction conditions. Janda Ján), Chem. zvesti, 1957, 11, № 8, 478—488 (словацк.; рез. русск., нем.)

Изучена кинетика синтеза винилацетата из ацетилена и уксусной к-ты в газовой фазе при 165—210° на катализаторах (K) состава  $Zn(CH_3CO_2)_2$ , приготвленных на углях Дезорекс FB-5 и Бенсорбон-S. Последний K менее активен. Энергия активации (ккал/моль) в области 165—190° 17,5—20,4, в области 190—210° 6,5—7,0, поэтому автор считает 190° оптимальной т-рой р-ции. Выведено соотношение между оптимальными мол. кол-вами реагентов, конц-ией K и выходом винилацетата. Даны рекомендации по технике применения K в непрерывном процессе.

А. Ревзин

39008. Катализаторы полимеризации на основе закиси никеля. Влияние методов приготовления на свойства. Холм, Бейли, Кларк (Nickel oxide polymerization catalysts. Holm V. C. F., Bailey G. C., Clark Alfred), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 2, 250—252 (англ.)

При полимеризации  $C_2H_4$  в проточной системе при т-рах до 300° активность катализатора NiO, нанесенной на технич. алюмосиликатный пропиткой его р-ром нитрата Ni с последующим нагреванием до 500° (K-I), ниже, чем активность катализатора с той же конц-ией Ni, приготовленного совместным осаждением р-ров нитратов Ni и Al и силиката Na с последующим нагреванием до 550° (K-II); максимумы превращения на K-I и K-II соответственно 54 и 75% и в обоих случаях наблюдаются при содержании Ni 3—5%, хотя с увеличением конц-ии Ni в катализаторах от 0,73 до 60,2% активность на единицу веса Ni монотонно уменьшается. Опыты по восстановлению катализаторов водородом в циркуляционной системе указывают на 2-валентность Ni, в отличие от данных Селвуда (сб. «Катализ. Вопросы теории и методы исследования»). Изд. ин. лит., М., 1955, стр. 391; K-II восстанавливается труднее, чем K-I. NiO в K-II рентгеноаморфна до конц-ии Ni 38%. Магнитная восприимчивость ( $\chi$ ) (на 1 г Ni) K-I резко падает с увеличением



конц-ии Ni, а в случае K-II  $\chi$  практически не изменяется при конц-иях Ni 3—20%, резко падая при конц-иях Ni > 38%. Ni(OH)<sub>2</sub>, высушенный при 110°, показал большую  $\chi$ , чем K-II. Во всех случаях  $\chi$  значительно выше, чем у массивной NiO. Значения  $\chi$  определяются, по мнению авторов, в первую очередь взаимодействием ионов Ni на поверхности, а затем уже — образованием агломератов NiO. По мнению авторов, более высокая каталитич. активность K-II обусловлена более высокой степенью дисперсности NiO.

С. Киперман  
39009. Симпозиум по твердым катализаторам. Koré какаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 10, 1241—1248 (японск.)

Основные проблемы в катализе, Кан (Kwan Takao) (стр. 1241—1244). Практическое применение твердых катализаторов, Утида (Uchida Hiroshi) (1244—1248). Окисноалюминиевые катализаторы при приготовлении ацетонитрила. Влияние щел. и щел.-зем. солей на гели окиси алюминия, Сиба, Мураками (Shiba Tadao, Murakami Yuichi) (1249—1224); Дискус. (1224). Физ.-хим. свойства и каталитич. активность катализаторов V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> — MoO<sub>3</sub>, Тарама, Тараниси, Ясуи (Tarama Kimio, Teranishi Shichiro, Yasui Teruo) (1222—1224); Дискус. (1224—1225). Влияние облучения рентгеновскими лучами на окисление двуокиси серы на катализаторе V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>—TiO<sub>2</sub>, Кубо, Танигучи (Kubo Teruichiro, Taniguchi Masao) (1225—1229); Дискус. (1229—1230). Новый постулат о механизме действия твердых катализаторов, и, в особенности, полупроводниковых катализаторов, Макишима (Makishima Shoji) (1230—1234); Дискус. (1233—1234). Активность катализаторов аммиачного синтеза, промотированных различным образом, и связь активности этих катализаторов с их кристаллич. структурой и распределением в них калия, Утида, Тодо (Uchida Hiroshi, Todo Naoyuki) (1235—1238); Дискус. (1238). Скорость реакции и ее численное выражение при каталитич. синтезе аммиака, Кивамура, Ирис, Йокота (Kawamura Masao, Iris Tsuneo, Yokota Hisao) (1239—1244); дискус. (1244—1245). Кинетика жидкофазной каталитич. гидрогенизации  $\alpha$ -метилстирола на металлах платиновой группы, Сайто (Saito Hirotaro) (1245—1248); дискус. (1248).

В. III.

39010 К. Химические проблемы процессов в ракетных двигателях. Пеннер (Chemistry problems in jet propulsion. Penner S. S. Londo — New York — Paris — Los Angeles, Pergamon Press, 1957, XIV, 394 pp., ill., 90 sh.) (англ.)

39011 Д. Изучение межкуристаллитной диффузии и влияния взаимной ориентации кристаллитов на адсорбционную неоднородность концентрации. Кралина А. А. Автореф. дисс. канд. физ.-матем. н., Ин-т физ. металлов Уральского фил. АН СССР, Свердловск, 1957

См. также раздел Производство катализаторов и сорбентов и рефераты: Реакционная способность и строение 39509—39511, 39514, 39515, 39517. Кинетика и механизмы р-ций 39490, 39493, 39495, 39500, 39502, 39513, 39516, 39520, 39523, 39525, 42169. Гетерогенный органич. катализ 39530, 39584, 39648, 39649. Топохимия 38869, 40182. Произ-во и св-ва катализаторов 40613, 40634, 40975—40977, 41053. Каталитические процессы 40974, 40980, 41051, 41054. Адсорбция 38657, 39081—39084

## РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ. ФОТОХИМИЯ. ТЕОРИЯ ФОТОГРАФИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

Редактор Х. С. Багдасарьян

39012. Механизм и квантовый выход образования озона при фотосенсибилизации ртутью. Чэнь Шивэй (Chen-Shih-wei), Хуасюэ сюэбао, Acta chim. sinica, 1957, 23, № 3, 188—195 (кит.; рез. англ.)

При фотосенсибилизации ртутью образование озона облучением 2537,5 Å приводит к образованию O<sub>3</sub> через возбуждение атомов Hg; облучением 1849,6 Å приводит также и к непосредственному образованию O<sub>3</sub>. Предложены следующие схемы р-ции при состоянии ртути  $^3P^0_1$ :  $Hg(^3P^0_1) + O_2(^3\Sigma_g^-) + M \rightarrow HgO_2 + M$ ;  $HgO_2 + O_2(^3\Sigma_g^-) \rightarrow HgO + O_3$ . Образовавшаяся HgO вступает в дальнейшие р-ции. Квантовый выход р-ции равен 0,51. При состоянии ртути  $^1P^0_1$ :  $Hg(^1P^0_1) + O_2(^3\Sigma_g^-) \rightarrow Hg(^3S_1) + 2O(^3P)$ ;  $O(^3P) + O_2(^3\Sigma_g^-) + M \rightarrow O_3 + M$ . Квантовый выход равен 1,15. Квантовый выход растет с увеличением скорости тока O<sub>2</sub>, но уменьшается с увеличением т-ры, при которой O<sub>2</sub> насыщается парами Hg. Резюме авторов

39013. Фотохлорирование хлороформа. Хильд, Мартенс, Майе (Photochlorination of chloroform. Chiltz G., Martens G., Mahieu A. M.), Nature, 1957, 180, № 4594, 1068—1069 (англ.)

Изучено фотохлорирование CHCl<sub>3</sub> в смесях CHCl<sub>3</sub>-Cl<sub>2</sub> и CHCl<sub>3</sub>-Cl<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> при 343—428° K. Порядок р-ции по давлению Cl<sub>2</sub> (P<sub>Cl<sub>2</sub></sub>) в случае смесей CHCl<sub>3</sub>-Cl<sub>2</sub> равен  $3/2$  и слегка уменьшается с увеличением отношения  $P_{Cl_2} : P_{CHCl_3}$  в исходной смеси. Полученные результаты объяснены в соответствии с механизмом, предложенным ранее (Letort M., J. Chim. Phys., 1937, 34, 206).

Г. Корольев  
39014. Изменение поглощения и образование кислорода в первичном процессе фотосинтеза. Витт, Морав (Absorptionsänderung und Sauerstoffbildung im Primärprozess der Photosynthese. Witt H. T., Moraw R.), J. Phys. Chem. (BRD), 1957, 13, № 1-2, 119—122 (нем.)

Поглощение при 515 мμ в освещаемых суспензиях Chlorella (РЖХим, 1958, 31821) первоначально быстро возрастает, а затем постепенно уменьшается. При пропускании O<sub>2</sub> или воздуха поглощение увеличивается, при пропускании N<sub>2</sub> — снижается. Добавление 7% CO<sub>2</sub> в атмосферу N<sub>2</sub> приводит к образованию O<sub>2</sub> в процессе фотосинтеза и увеличению поглощения при 515 мμ, которое через несколько минут достигает той же величины, что и в атмосфере O<sub>2</sub>. Полученные результаты показывают на косвенную связь р-ции, вызывающей изменение поглощения при 515 мμ, с р-цией, определяющей образование O<sub>2</sub>.

И. Верещинский  
39015. Конфигурация так называемого «дифенилмалеиннитрила». Вильямс, Ле-Февр (The configuration of the so-called «diphenylmaleinitrile». Williams A. J., Le Fèvre R. J. W.), J. Chem. Soc., 1957, May, 2425—2426 (англ.)

Вещество, называемое дифенилмалеиннитрилом (I), приготовленное по методике Кука и Линстеда (Cook, Linstead, J. Chem. Soc., 1937, 929), очищалось хроматографически. После кристаллизации из смеси бензола с легким петр. эфиром получены белые иглы с т. пл. 161°. При помощи ранее описанного прибора (РЖХим, 1958, 10361) определены диэлектрич. постоянные и плотности р-ров I в CCl<sub>4</sub>. При освещении дневным светом диэлектрич. постоянная р-ра возрастает. Р-ры I в спирте при освещении ярким солнечным светом претерпевают изменение в УФ-спектре поглощения. Предположено, что наблюдаемые превращения связаны с перегруппировкой транс-формы в цис-форму.

И. Верещинский

39016. Гашение флуоресценции и его применение. Кихара. Семей гаккай дзасси, J. Illum. Engng Inst., 1956, 40, № 4, 12—24 (японск.; рез. англ.)

39017. Радиационная химия метана. Мейселс, Хамилл, Вильямс (The radiation chemistry of methane. Meisels G. G., Hamill W. H., Williams R. R., Jr), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 11, 1456—1461 (англ.)

Смеси  $\text{CH}_4$  с Ar или K подвергались действию рентгеновского излучения (50 кэ, 20 ма) и ускоренных электронов (1,5 Мэв, 2—20 ма). Для смесей Ar- $\text{CH}_4$  при 25° ионный выход (M/N)  $\text{H}_2$  2,0;  $\text{C}_2\text{H}_6$  0,7;  $\text{C}_3\text{H}_8$  0,1;  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  0,05. Присутствуют малые кол-ва  $\text{C}_2\text{H}_4$  и  $\text{C}_2\text{H}_2$ . При вымораживании продуктов радиолиза в процессе радиолиза (M/N)  $\text{H}_2$  увеличивается на 0,2, (M/N)  $\text{C}_2\text{H}_6$  уменьшается на 0,15, появляются  $\text{C}_2\text{H}_4$  и  $\text{C}_2\text{H}_2$ . (M/N) расхода  $\text{CH}_4$  не зависит от интенсивности излучения, но зависит от т-ры, составляя при 200° K 2,5 и при 570° K 3,0. Добавление  $\text{H}_2$  к системе при комнатной т-ре не изменяет продукты радиолиза. При увеличении дейтерия в добавляемом водороде максим. выход HD 2,0, минимальный выход  $\text{H}_2$  1,0. Добавление малого кол-ва  $\text{C}_2\text{H}_6$  к смеси Ar- $\text{CH}_4$ - $\text{D}_2$  не изменяет (M/N)  $\text{H}_2$ , но уменьшает (M/N) HD до 1,0. В смесях Ar- $\text{CD}_4$ - $\text{C}_2\text{H}_6$  (M/N)  $\text{D}_2$  = 1,0; (M/N) HD  $\approx$  0,07. В смесях Ar- $\text{CH}_4$ - $\text{C}_2\text{H}_6$  относительные выходы  $\text{H}_2$  100;  $\text{C}_2\text{H}_6$  0,6;  $\text{C}_2\text{H}_4$  14;  $\text{CH}_3\text{J}$  34;  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  18;  $\text{C}_2\text{H}_7\text{J}$  0,5;  $\text{C}_2\text{H}_9\text{J}$  0,1;  $\text{CH}_2\text{J}_2$  9.  $\text{C}_3\text{H}_8$  и  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  отсутствовали. В смеси Kr- $\text{CH}_4$ - $\text{J}_2$  относительные выходы  $\text{H}_2$  100;  $\text{CH}_3\text{J}$  200;  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  5;  $\text{CH}_2\text{J}_2$   $\approx$  50.  $\text{C}_2\text{H}_6$  и  $\text{C}_3\text{H}_8$  отсутствовали. Масс-спектрометрич. измерения указывают на протекание р-ций:  $\text{Ar}^+ + \text{CH}_4 = \text{CH}_3^+ + \text{Ar} + \text{H}$ ;  $\text{CH}_3^+ + \text{CH}_4 = \text{C}_2\text{H}_5^+ + \text{H}_2$ ;  $\text{Kr}^+ + \text{CH}_4 = \text{CH}_4^+ + \text{Kr}$ ;  $\text{CH}_4^+ + \text{CH}_4 = \text{CH}_5^+ + \text{CH}_3$ . В газе могут протекать р-ции:  $\text{CH}_3^+ + \text{CH}_4 + \text{M} = \text{C}_2\text{H}_7^+ + \text{M}$ ;  $\text{C}_2\text{H}_5^+ + \text{CH}_4 = \text{C}_3\text{H}_7^+ + \text{H}_2$ . Обсуждена роль радикальных р-ций с участием H,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ . Высшие углеводороды могут образовываться при взаимодействии свободных радикалов друг с другом и при присоединении к  $\text{C}_2\text{H}_5$ .

39018. Окисление ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в кислом растворе  $\alpha$ -лучами полония. Лефор (Oxydation de ions ferreux en solution acide par les rayons  $\alpha$  du polonium. Lefort Marc), C. r. Acad. sci., 1957, 245, № 19, 1623—1626 (франц.)

Определялся выход окисления  $G(\text{Fe}^{3+})$  в сернокислых р-рах  $\text{Fe}^{2+}$  под действием  $\alpha$ -лучей Po. Найдено, что  $G(\text{Fe}^{3+}) = 5,6 \pm 0,1$  в присутствии воздуха и  $3,65 \pm 0,1$  в вакууме в  $5 \cdot 10^{-3}$  M р-ре при облучении  $\alpha$ -лучами Po (конц-ия Po 350—2500  $\mu\text{кюри/см}^3$ ). Выход водорода равен 1,82  $\pm$  0,05. Отношение  $G(\text{Fe}^{3+})$  в присутствии воздуха к  $G(\text{Fe}^{3+})$  в вакууме равно 1,53. Величина  $G(\text{Fe}^{3+})$  уменьшается, когда конц-ия  $\text{Fe}^{2+}$  становится ниже  $10^{-4}$ . В  $2 \cdot 10^{-5}$  M р-ре  $G(\text{Fe}^{3+})$  в воздухе равен 1,5 и в вакууме 0,95. В этом же р-ре при конц-ии полония 100  $\mu\text{кюри/см}^3$   $G(\text{Fe}^{3+})$  растет до 5,5. Эти результаты объясняются тем, что образующийся  $\text{H}_2\text{O}_2$  реагирует с  $\text{Fe}^{2+}$  только, когда конц-ия соли выше  $10^{-4}$  M. При более низкой конц-ии в отсутствие воздуха  $\text{Fe}^{2+}$  окисляется только радикалами  $\text{OH}$ . Из полученных результатов, используя схему радиолиза воды, определены  $G(\text{H}_2\text{O}_2) = 1,35$  и  $G(\text{OH}) = 0,95$ .

39019. Химическое действие ионизирующих излучений на водные растворы ванадия. I. Восстановление пентавалентного ванадия в кислой среде под действием  $\gamma$ -лучей кобальта. Пюшо, Феррадини (Effets chimiques des radiations ionisantes sur les solutions aqueuses de vanadium. I. Réduction du vanadium pentavalent en milieu acide par les rayons  $\gamma$  du radiocobalt. Pucheault Jacques, Ferradini Christiane), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1957, 54, № 9, 659—668 (франц.)

Изучалось действие  $\gamma$ -лучей  $\text{Co}^{60}$  на водн. р-ры  $(\text{VO}_2)_2\text{SO}_4$  (I). В 0,001 M р-ре I в 0,8 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  наблюдалось восстановление  $\text{VO}_2^+$  до  $\text{VO}^{2+}$ ,  $G(-\text{VO}_2^+) = 2,7$  в присутствии  $\text{O}_2$  и в эвакуированных р-рах независимо от дозы и мощности дозы в интервале (0,17—6,25)  $\cdot 10^{18}$  эв/см<sup>2</sup> час. Выходы  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2$  соответственно равны 0,90 и 0,45,  $\text{H}_2\text{O}_2$  не образуется. Выход восстановления  $\text{VO}_2^+$  в  $3 \cdot 10^{-4}$  и 0,01 M р-ре I также равен 2,7. В р-ре, содержащем 0,001 M I и 0,01 M  $\text{VOSO}_4$ ,  $G(-\text{VO}_2^+)$  снижается до  $\sim 2$ , одновременно появляется  $\text{VO}_4^-$  в кол-ве, равном уменьшению выхода восстановления. Влияние конц-ии  $\text{VO}_2^+$  одинаково в дегазированных р-рах и в р-рах, содержащих  $\text{O}_2$ . При увеличении pH от 1 до 2  $G(-\text{VO}_2^+)$  в 0,001 M р-ре I возрастает с 2,7 до 5,5 и далее не изменяется при увеличении pH до 5. Ион  $\text{SO}_4^{2-}$  не влияет на  $G(-\text{VO}_2^+)$ . При продувании  $\text{H}_2$  через 0,001 M р-р I  $G(-\text{VO}_2^+)$  возрастает до 3,7. В 0,001 M р-ре ванадата Na выход восстановления равен 6,5. Предложен механизм, на основании которого рассчитаны выходы продуктов радиолиза воды в 0,8 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :  $G(\text{H}_2) = 0,45$ ,  $G(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,90$ ,  $G(\text{H}) = 3,7$ ,  $G(\text{OH}) = 2,8$ .

39020. Радиолиз водных растворов углеводородов: бензола, бензола- $d_6$ , циклогексана. Фунг, Бертон (Radiolysis of aqueous solutions of hydrocarbons benzene, benzene- $d_6$ , cyclohexane. Phung P. V., Burton Milton), Radiation Res., 1957, 7, № 3, 199—216 (англ.)

Изучалась кинетика радиолиза водн. р-ров бензола при действии  $\gamma$ -излучения  $\text{Co}^{60}$  (100—200 кюри). Определены начальные выходы образования  $\text{H}_2$ , фенола и  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Предложен механизм радиолиза, из которого следуют значения радиационнохим. выходов для небуферных р-ров:  $G_{\text{H}_2} = 0,41 \pm 0,01$ ;  $G_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,61$ ,  $G_{\text{OH}} = 2,64 \pm 0,04$ ;  $G_{\text{H}} = 3,04 \pm 0,03$ . В р-ре  $\text{D}_2\text{O}$  получены значения  $G_{\text{D}_2} = 0,32 \pm 0,01$ ;  $G_{\text{D}_2\text{O}_2} = 0,51$ ,  $G_{\text{OD}} = 2,38 \pm 0,02$ ;  $G_{\text{D}} = 2,76 \pm 0,04$ . Наблюдаемая зависимость выхода  $\text{H}_2\text{O}_2$  от кислотности среды объясняется авторами меньшей реакционной способностью иона  $\text{H}_2^+$ , чем атома H по отношению к  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Радиолиз р-ров  $\text{C}_6\text{D}_6$  показал, что р-ция отрыва атома D атомом H менее вероятна, чем р-ция присоединения атома H к бензольному кольцу. В случае циклогексана более вероятна р-ция отрыва атома H.

39021. Образование радикалов при радиолизе жидкого бутана. Мак-Коли, Шулер (Radical production in the radiolysis of liquid butane. McCauley Charles E., Schuler Robert H.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 15, 4008—4011 (англ.)

Исследованы продукты радиолиза жидкого  $n$ -бутана, содержащего йод с добавкой  $\text{I}^{131}$ , облучаемого при 25° в толстостенных трубках  $\gamma$ -излучением  $\text{Co}^{60}$ . При мощности дозы  $3,3 \cdot 10^{16}$  эв/мин суммарный радиационнохим. выход  $G$  йодакилов возрастает от 5,6 до 9 при увеличении конц-ии I от  $2,4 \cdot 10^{-3}$  до  $2,3 \cdot 10^{-2}$  M. Увеличение суммарного выхода вызвано большим увеличением выхода высокипящих соединений, вероятно, дийодпроизводных.  $G$  моноидоалкилов мало зависят от конц-ии растворенного йода и равны для  $\text{CH}_3\text{J}$  0,4,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  0,9;  $n$ - $\text{C}_3\text{H}_7\text{J}$  0,1,  $n$ - $\text{C}_4\text{H}_9\text{J}$  1,0, втор- $\text{C}_4\text{H}_9\text{J}$  2,1. Высказано предположение о возможной роли в процессе радиолиза ионов  $\text{C}_3\text{H}_7^+$ , наиболее распространенных в масс-спектре бутана.

39022. Радиационная химия органических соединений. I. Жидкие  $n$ -алканы. Дьюхерст (Radiation chemistry of organic compounds. I.  $n$ -alkane liquids. Dewhurst H. A.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 11, 1466—1471 (англ.)

При действии 800-кэ электронов (мощность дозы  $8 \cdot 10^{20}$  эв/г мин) на жидкие  $n$ -алканы образуются  $\text{H}_2$  и  $\text{CH}_4$ , радиационнохим. выходы  $G$  которых равны со-



ответственно: из пентана 4,2 и 0,4; гексана 5,0 и 0,15; гептана 4,7 и 0,09; октана 4,8 и 0,08; нонана 5,0 и 0,07; декана 5,2 и 0,06; додекана 4,9 и 0,05; гексадекана 4,8 и 0,04. Методом ИК-спектроскопии обнаружено образование транс-виниленовых и виниловых связей. Выход транс-виниленовых связей увеличивается с возрастанием длины цепи и достигает предельной величины 2,0. Образование виниловых связей является линейной функцией поглощенной энергии и примерно одинаково для всех изученных углеводородов. В случае гексадекана  $G$  (поперечных связей) равен 1,8. Методом газо-жидкостной распределительной хроматографии среди продуктов радиолитического распада пентана, гексана, гептана и октана обнаружено образование димеров, продуктов, промежуточных между димером и исходным соединением, и продуктов деструкции. В случае гексана  $G$  фракции  $C_2$  0,22;  $C_3$  0,10;  $C_4$  0,24;  $C_5$  0,10; гексана-2 0,20;  $C_7$  0,15;  $C_8$  0,41;  $C_9$  0,52;  $C_{10}$  0,43;  $C_{12}$  2,0. Среди фракций  $C_7$ — $C_{12}$  преобладают углеводороды с разветвленной цепью. В первичных процессах в  $n$ -алканах, наряду с  $r$ -цией разрыва  $C-H$  связи  $C_nH_{2n+2} \rightarrow C_nH_{2n+1} + H$  и  $C-C$  связи  $C_nH_{2n+2} \rightarrow C_nH_{2l+1} + C_jH_{2j+1}$ , протекает  $r$ -ция  $C_nH_{2n+2} \rightarrow C_nH_{2n+1} + H$ .

И. Верещинский

39023. Исправление к статье: Бертон, Чжан, Липский, Редди «Радиолитический распад циклогексанбензол-йода» (Errata. Burton M., Chang J., Lipsky S., Reddy M. P.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 3, 823 (англ.)  
См. РЖХим, 1957, 73991

39024. Обратимое образование окрашенных модификаций под действием электронов при низких температурах. Хиршберг (Formation of reversible colored modifications at low temperatures by bombardment with electrons. Hirshberg Yehuda), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 3, 758—763 (англ.)

Твердые  $r$ -ы двух биатронов (I) в смесях толуол + этанол и восьми спиропиранов (II) в смесях метилциклогексан + изопентан облучались быстрыми (3 Мэв) электронами при 90—123° К. Под действием излучения неокрашенные соединения приобретают окраску, которая меняется при изменении  $t$ -ры; при нагревании до ~ 273° К вновь регенерируются неокрашенные исходные в-ва. Спектры поглощения I и II, облученных электронами при различных  $t$ -рах, аналогичны спектрам I и II, подвергшихся облучению УФ-светом (Lewis G. N., Lipkin D., J. Amer. Chem. Soc., 1942, 64, 2801; Hirshberg Y., Compt. rend., 1950, 231, 903). Г. Королев

39025. Кинетика реакций радиоброма, активированного  $Br^{81}(n, \gamma)Br^{82}$  процессом в бромистых арилах. Велькович (Kinetics of the reactions of radiobromine activated by  $Br^{81}(n, \gamma)Br^{82}$  process in aryl bromides. Viljković Slobodanka R.), Bull. Inst. Nucl. Sci., 1957, 7, 65—70 (англ.)

Определены удержания ( $U$ ) радиоброма ( $P_0$  в %), получившегося при нейтронном облучении следующих органических бромидов:  $C_2H_5Br$  (I) 70,2,  $C_6H_5Br$  (II) 70,  $o$ - $BrC_6H_4CH_3$  71, броммезитилен 75,2, 2-бром- $n$ -цимол 68,  $C_6H_5CH_2Br$  70,  $\alpha$ -бромнафталин 69,  $o$ -бромфенол (III) 30. Низкое значение  $P_0$  в последнем случае, по-видимому, связано с неустойчивостью III. При нейтронном облучении  $r$ -ров I и II в декалине, в  $C_6H_6$  и в  $CS_2$  уменьшается  $U$ . Предполагается, что  $U$  в основном зависит от  $r$ -ции «горячих» атомов радиоброма, а  $r$ -рителю увеличивают вероятность термализации этих атомов путем столкновений. На основании предложенного механизма выведено методом стационарных состояний ур-ние:  $P_0/P = 1 + K [(r\text{-ритель})/(bромид)]^{1/2}$  (где  $K$  — константа), которое подтверждено опытными данными. Подавляющее влияние  $r$ -рителя на  $U$  зависит от его природы и от вязкости  $r$ -ра. При нейтронном облуче-

нии очень вязкого  $r$ -ра II в парафиновом масле (жидко-нematич. вязкость 64 сантистокса при 37,8°) не было обнаружено зависимости  $P_0$  от конц-ии  $r$ -ра.

Б. Каплан

См. также: Радиационная химия 42095, 212130, 42173, 42195

## РАСТВОРЫ. ТЕОРИЯ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

Редактор М. Д. Сурова

39026. Влияние диэлектрического насыщения на термодинамические свойства водных ионов. Лейдлер, Пегис (The influence of dielectric saturation on the thermodynamic properties of aqueous ions. Laidler K. J., Pegis C.), Proc. Roy. Soc., 1957, A241, № 1224, 80—92 (англ.)

Исследования применимости ур-ний теории Борна для расчета свободных энергий  $\Delta G$  и энтропий гидратации  $\Delta S$  одноатомных ионов с использованием конных радиусов Гольдшмидта  $r$ , увеличенных в 1,25 раза. Отмечено, что простая модель Борна применима только в качестве первого приближения, так как между численными и опытными величинами  $\Delta G$  и  $\Delta S$  для поливалентных ионов с малыми  $r$  наблюдаются значительные расхождения. Вычислены электростатические составляющие энтропии гидратированных ионов воды  $S_E^0$ . Найдено, что  $S_E^0$  — непрерывная функция от  $z^{1/2}/r$  во всем диапазоне этой величины. Энтропия водн. протонов принималась равной —5,5 энтр. ед. Предложен новый вариант теории гидратации, использующий представления Борна, современную теорию диэлектрич. проницаемости воды  $\epsilon$  и зависимость  $\epsilon$  от напряженности поля (РЖХим, 1954, 25037). Показано, что теория авторов лучше согласуется с опытными данными, чем теория Борна. Н. Хомутов

39027. Расчет неравновесных эффектов в двухфазной области твердых растворов. Фриман (A calculation of non-equilibrium effects in the two-phase region of solid solutions. Freeman Mark P.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 8, 1084—1087 (англ.)

Отмечено, что при разделении на фазы в твердых  $r$ -рах вблизи крит.  $t$ -ры обе фазы сильно перемешаны. Это приводит к избытку поверхностной энергии, что отражается на общем состоянии  $r$ -ров. Расчет влияния избыточного поверхностного натяжения на активность одного из компонентов проведен в однопараметровом приближении ячеечной теории Пригожина и Бельмана для системы криптон — ксенон. Показано, что в результате перемешивания фаз изменяются их мол. объемы  $v$ . Для каждой фазы изменение  $v$  пропорционально разности мол. объемов в обеих фазах и относительноному содержанию «чужой» фазы;  $\Delta v$  может достигать 2% от  $v$ . Отмечена связь между рассматриваемым вопросом и проблемой разделения фаз при адсорбции монослоев. С. Френкель

39028. Поверхностное натяжение растворов, выведенное непосредственно из интеграла конфигурации. Бельман (La tension superficielle des solutions déduite directement de l'intégrale de configuration. Bellemans A.), Bull. cl. sci. Acad. roy. Belgique, 1957, 43, № 9, 663—668 (франц.)

Метод возмущения интеграла конфигурации, примененный ранее Лонге-Хиггинсом для «конформных  $r$ -ров» (Longuet-Higgins H. C., Proc. Roy. Soc., 1951, A205, 247), используется в расчете поверхностного натяжения жидких смесей  $\sigma$ . Полученное общее выражение для  $\sigma$  идентично ф-ле Пригожина и др. (РЖХим, 1957, 18668) для молекул с одинаковыми радиусами. С. Френкель

39029. Взаимодействующие потоки при диффузии в системе раффиноза — мочевина — вода. Данлоп (Interacting flows in diffusion of the system raffinose-urea-water. Dunlop Peter J.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 12, 1619—1622 (англ.)

Проведены наблюдения в диффузиометре Гуи для выявления взаимодействия потоков (РЖХим, 1956, 71254) при диффузии в системе раффиноза — мочевина — вода. Результаты измерений интерпретируются на основе обобщенных уравнений потока, а для одного конкретного случая состава системы рассчитаны все четыре коэф. диффузии. Приведенный метод анализа рекомендуется для исследования диффузии в многокомпонентных системах, при наличии взаимодействия потоков.

С. Френкель  
39030. О теории Вирца для эффекта Соре. Като, Буссайрон кэнкю, 1957, 1, № 3, 346—353 (японск.; рез. англ.)

Показана применимость теории Вирца при выводе коэф. Соре в случае разб. р-ров. Для расчета коэф. Соре рассмотрена потенциальная модель жидкости. Суммарное выражение содержит добавочный член —  $1/2T$ . Отмечено, что член  $kT/2$  является тепловой переноса газа в кнудсеновской области. Из резюме автора  
39031. К теории аномального осмоса. Кобатаке (Kobatake Yonosuke), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 1, 120—123 (японск.)

Обсуждены примеры аномального осмоса: случаи заряженных мембран и мембран с большой пористостью.

Chem. Abstrs, 1957, 51, № 18, 13514. Т. Katsurai  
39032. Скорости ультразвука в растворах сульфатов кобальта и кадмия при разных температурах и концентрациях. Панда, Моханти (Ultrasonic velocity in cobalt and cadmium sulphate solutions at different temperatures and concentrations. Panda Srinibas, Mohanty Braja Sundar), Indian J. Phys., 1957, 31, № 11, 560—563 (англ.)

Оптическим методом (дифракция света на ультразвуковой волне) измерены и табулированы скорости звука в р-рах сульфатов Со и Cd при 30, 35, 40, 45, 50° и различных конц-ях. На основании данных о скоростях звука рассчитаны величины коэф. адиабатич. сжимаемости, которые при всех т-рах изменяются линейно с изменением конц-ий.

Б. Кудрявцев  
39033. Поглощение ультразвука и дисперсия в жидкостях. II. Жидкие смеси и растворы. Номото (Nomoto O.), Нихон онкэ гаккайси, J. Acoust. Soc. Japan, 1957, 13, № 2, 156—174 (японск.)

39034. Эффекты поля и неэлектростатические полярные эффекты заместителей на основность фенолятного иона, анилина и N,N-диметиланилина. Вилли (Feldeffekte und nichtelektrostatische polare Effekte von Substituenten auf die Basizität von Phenolat-Ion, Anilin und N,N-Dimethylanilin. Willi A. V.), Helv. chim. acta, 1957, 40, № 7, 2032—2040 (нем.; рез. англ.)

Рассмотрены кривые зависимости логарифма отношения констант ионизации замещ. ароматич. соединения и соответствующего незамещ. соединения от обратной величины диэлектрич. проницаемости р-рителя D для некоторых замещ. фенолов, тифенолов, анилинов и N,N-диметиланилинов. Установлено, что наклон кривых пропорционален эффекту поля заместителя и в тех случаях, когда величина наклона зависит от D. Установлена линейная зависимость между наклоном кривой и электростатич. эффектом заместителя, определяемым суммой его дипольного момента и момента цикла, индуцированного этим заместителем. Отсутствие корреляции между влиянием поля заместителя и порядком величины или даже знаком отрезка, отсе-

каемого на оси ординат, в ряде случаев свидетельствует о наличии неэлектростатич. индуктивных или мезомерных эффектов заместителей. Для анализа использованы эксперим. данные автора (РЖХим, 1958, 39036).

Б. Каплан  
39035. Влияние стерических препятствий на силу циклических аминов как оснований. Холл (Steric effects on the base strengths of cyclic amines. Hall H. K., Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 20, 5444—5447 (англ.)

Для выяснения влияния стерич. препятствий на силу циклич. аминов как оснований измерены  $pK_a$  синтезированных автором *цис*-2,6-ди-, 2,2,4-три-, 2,2,6-три-, 2,2,6,6-тетра-, 1,2,2,6,6-пента-, 1-этил-2,2,6,6-тетра-, *цис*-1,2,6-три-, 1,2,2,4-тетра-, 1,2,2,6-тетраметилпиперидина, а также пиперидина, N-, 2-, *транс*-2,6-ди и 2,2,4,6-тетраметилпиперидина в р-рах в воде и в ацетонитриле. При переходе от N-метилпиперидина к 1,2,2,6,6-пентаметилпиперидину  $pK_a$  растет от 10,13 до 11,25, что объясняется полярным эффектом. Для вторичных оснований  $pK_a$  составляет всего 0,19, по-видимому, в этом случае полярный эффект подавляется стерич. препятствиями при сольватации. Отмечено, что 1,2,2,6,6-пентаметилпиперидин является наиболее сильным основанием из числа изученных соединений, хотя величина стерич. препятствий для него максимальна. Последнее противоречит гипотезе о «В-напряжении», высказанной Брауном (РЖХим, 1954, 44560) и, напротив, согласуется с сольватной теорией автора (РЖХим, 1957, 50401). Изменение  $pK_a$  для изученных аминов в р-рах в воде и в ацетонитриле симбатно, что согласуется с ранее проведенными исследованиями автора (РЖХим, 1957, 3903). В работе приведены способы получения и константы для синтезированных аминов, а также для продуктов их присоединения.

В. Александрия  
39036. Константы ионизации замещенных производных N,N-диметиланилина в воде и в смесях вода-диоксан при 20°. Вилли (Ionisationskonstanten substituiert N,N-Dimethylanilin in Wasser und in Wasser-Dioxan-Mischungen bei 20°. Willi A. V.), Helv. chim. acta, 1957, 40, № 7, 2019—2031 (нем.; рез. англ.)

Спектрофотометрически исследовалась ионизация ряда замещ. N,N-диметиланилинов (I) в воде, в 20 и 45%-ных водн. р-рах диоксана при 20°. Ионизация легко окисляющегося N,N-, N',N'-тетраметил-*n*-фенилендиаминa изучалась методом потенциометрич. титрования. Константы ионизации определялись методом экстраполяции к  $\mu = 0$  с применением предельного закона Дебая — Хюккеля. Наклон кривой зависимости логарифма отношения констант ионизации замещ. и незамещ. I от обратной величины диэлектрич. проницаемости р-рителя оказался больше для исследованных соединений, чем для ранее изученных соответствующих замещ. анилина (РЖХим, 1955, 39801). По-видимому, это связано с усилением влияния поля заместителя при метилировании амино-группы анилина. Построены графики Гамметта (РЖХим, 1955, 3455) для изученных соединений в каждом из р-рителей. Во всех случаях найдена линейная зависимость между показателями констант ионизации и величинами  $\sigma$  соответствующих заместителей. Из графиков следует, что для I в водн. р-ре  $\rho$  равно +3,54, а в 45%-ном р-ре диоксана +4,17.

Б. Каплан  
39037. Смещение электронов в системах с конденсированными кольцами. I. Константы диссоциации некоторых производных 1-аза-4-хлорнафталина, замещенных в положении 6. Константа реакции  $q$ . Бачокки, Иллюминати (Trasmissione elettronica attraverso sistemi ad anelli condensati. Nota I. Le costanti di dissociazione di alcuni 1-aza-4-cloronaftaleni-6-sostituiti. La costante di reazione  $q$ . Baccioc-



chi Enrico, Illuminati Gabriello), Gazz. chim. ital., 1957, 87, № 9, 981—991 (итал.)

Спектрофотометрически в УФ-области при 25° измерена оптич. плотность спирт.  $0,7 \cdot 10^{-4}$  —  $2,1 \cdot 10^{-4}$  М р-ров 4-хлорхинолина и его производных. Графически определены значения кажущихся  $pK$ , при этом для заместителей Н,  $CH_3O$ ,  $C_2H_5O$ ,  $CH_3$ , F, Cl и Br в положении 6 получены следующие результаты: 3,77; 3,98; 3,87; 4,01; 3,00; 2,86 и 2,88. На основании аналогичных исследований в водн. и в 7,7%-ных (вес.) спирт. р-рах хинолина обнаружено примерное совпадение величин кажущейся и термодинамич.  $pK$ . Подтверждена аддитивность электронных эффектов заместителей в положении 4 и 6. Диссоциация производных хинолина подчиняется ур-нию Гамметта, а константа  $\rho$  равна 5,6, что практически совпадает с константой для производных пиридина. Рассмотрен также вопрос о влиянии сопряжения на основность исследуемых в-в.

Н. Туркевич

**39038. Рефрактометрическое исследование 2,2-бис-(*n*-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана (*n*- $n'$ -ДДТ) в различных органических растворителях. Сообщение II. Ристич, Редак (Рефрактометрика испитивања 2,2-бис (*p*-хлорофенил)-1-1-1-трихлоретана (*p*- $p'$ -ДДТ-а) у разним органичким растворачима. II. Ристич Слободан, Редак Вукица), Гласник Хем. друштва, 1957, 22, № 2, 93—98 (сербо-хорв.; рез. англ.)**

В продолжение ранее выполненного исследования (сообщение I, Bull. soc. chim. Beograd, 1951, 16, 81) проведены при 25° новые рефрактометрич. измерения в 15 органич. р-рителях. Подтверждена линейная зависимость между  $f(dn/dc)$  и конц-ией ( $c$ ) для целого ряда изученных р-ров. В некоторых случаях измерения проводились в насыщ. р-рах. Приведены графики экстерим. данных по зависимости  $f$  от  $n$ ,  $d$  и  $M$ . Полученные результаты обсуждены с точки зрения их аналитич. и теоретич. ценности. Из резюме авторов

**39039. О дегидратации гидратов. I, II. Мори, Цунтия, Окуно, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, 77, № 12, 1797—1804 (японск.)**

Исследовалась скорость дегидратации гидратов сульфата никеля и сульфата кобальта, а также энергия активации дегидратации. Термич. методом определялась скорость уменьшения веса образцов при 100, 120, 140, 160° (180 и 200° только для сульфата Ni)  $NiSO_4$  и  $CoSO_4$  составов: 52,88%  $NiSO_4$  и 47,12%  $H_2O$ ; 57,83%  $CoSO_4$  и 42,17%  $H_2O$ . Обсуждены различные стадии дегидратации.

Chem. Abstrs, 1957, № 15, 11142.

Т. Katsurai

**39040. Полиморфизм хлоруксусных кислот и поверхностное натяжение растворов. Феррони, Габриэлли (Il polimorfismo degli acidi cloroacetici e l'attività superficiale delle soluzioni. Ferroni Enzo, Gabrielli Gabriella), Ann. chimica, 1957, 47, № 7-8, 833—840 (итал.)**

Двумя независимыми методами: измерением поверхностного натяжения (методом кольца) и поверхностной вязкости (по разности периодов колебания торсионного маятника) обнаружены максимумы, совпадающие с т-рой плавления полиморфных форм монохлор- (I), дихлор- (II) и трихлоруксусной к-т (III). При исследовании применялись 5%-ные р-ры этих к-т в  $C_2H_5Cl$ . Максимумы поверхностного натяжения для I, II и III соответственно наблюдались при следующих т-рах (в °C): 56 и 61; —4,0 и +10,0; 50 и 58, а максимумы поверхностной вязкости при: 52, 56 и 62°; —5,0, +10,0 и +12,0; 50 и 58.

Н. Туркевич

**39041. Растворы нитрата свинца в расплавленном нитрате натрия. Дусе, Жано (Sur les solutions de nitrate de plomb dans le nitrate de sodium fondu.**

Doucet Yves, Janot Christian), C. r. Acad. sci., 1957, 245, № 22, 1898—1900 (франц.)

Исследовалось понижение т-ры затвердевания расплава  $NaNO_3$  при добавлении  $Pb(NO_3)_2$ . Установлено, что с ростом конц-ии  $Pb(NO_3)_2$  эти понижения подчиняются правилу Шредера — Ван-Лаара для идеальных р-ров. Показано, что различие в заряде катионов не приводит к отклонению от идеальности.

Н. Домбровский

**39042. Изменения цвета расплавов в системах из солей двухвалентного никеля и щелочных галогенидов. Хорняк (Color transitions in fused nickel (II) — alkali halide systems. Horňák Frederick M.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 20, 5435—5437 (англ.)**

Получен синий расплав при сплавлении желтого безводн.  $NiCl_2$  с бесцветным KCl. При охлаждении сплав остается синим и в узком интервале т-р полностью затвердевает в виде желтой массы. Это явление наблюдается для состава, содержащего до 40%  $NiCl_2$ . Обратимые переходы цвета (Ц) голубой — желтый и зеленый — желтый происходят при сплавлении  $NiSO_4 + NaCl$  и  $NiSO_4 + NaBr$ . Показано, что  $NiCl_2$  при сплавлении с  $K_2SO_4$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $HgCl_2$ ,  $PbCl_2$ ,  $CaCl_2$  и  $CdCl_2$  дает коричневые расплавы, желтеющие при охлаждении. При сплавлении KCl с  $CaCl_2$ ,  $MnCl_2$ ,  $PbCl_2$ ,  $CoCl_2$  и  $PdCl_2$  перехода Ц не обнаружено. По мнению автора, изменение Ц является характеристикой ионов. Сравнение данных по цветности и по диаграмме состояния двойных систем показало, что переходы Ц соответствуют т-рам затвердевания. Следовательно, окраска обусловлена сольватацией ионов или образованием комплексов в жидком состоянии.

Н. Домбровский

См. также: Растворимость 38880, 38922, 38933, 38934, 38936, 38937, 38939—38941, 38947, 38949, 39155, 39163. Термодинамика р-ров 38850, 39045. Диффузия 38733, 38735, 38844, 42109. Структура и исслед. состава веществ в р-рах 38649, 38821, 38887, 38898, 39159, 39176, 39183, 39192. Кислотно-основное равновесие 38995, 39298, 39300. Гидролиз 38976. Твердые р-ры 38888, 38915, 38923, 38925, 38926, 38938. Расплавы 38870, 38903, 39046

## ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Редакторы О. А. Есин, В. В. Лосев

**39043. Электропроводность расплавленных фторидов.**

I. Прибор и методика. II. Электропроводность фторидов щелочных металлов, криолитов и расплавов на основе криолита. Им, Фейнлейб (Electrical conductivity of molten fluorides. I. Apparatus and method. II. Conductance of alkali fluorides, cryolites, and cryolite-base melts. Yim Ernest W., Feinleib Morris), J. Electrochem. Soc., 1957, 104, № 10, 622—626; 626—630 (англ.)

I. Ячейка для измерения электропроводности ( $\kappa$ ) фторидных расплавов изготовлена из нитрида бора способом горячего прессования, устойчива при 1000° против агрессивного действия фторидов и обладает сопротивлением на несколько порядков выше, чем у расплава. Описана методика измерения  $\kappa$  мостиком переменного тока с точностью до 1%.

II. Определены  $\kappa$  жидких LiF, NaF, KF при 860—1060°;  $\kappa$  соответственно равны 8,4—9,0; 5—5,2; 3,6—4,6  $ом^{-1}см^{-1}$ ;  $\kappa$  эвтектич. смеси (60%  $Li_3AlF_6$ —40%  $Na_3AlF_6$ ) растет от 2 до 2,8  $ом^{-1}см^{-1}$  при повышении т-ры от 700 до 900°. Добавки  $Al_2O_3$  до 8% к  $Na_3AlF_6$  снижают его  $\kappa$  от 2,8  $ом^{-1}см^{-1}$  до 2,25  $ом^{-1}см^{-1}$  при 1000°. Аналогичный эффект наблюдается при введении  $Al_2O_3$

С. Г. Асад  
ания рас-  
тановлено,  
ия подчи-  
идеальны  
ионов в  
мбровская  
нах из со-  
галогени-  
Frede-  
9, № 20,  
желтого  
гаждени  
р полно-  
явлено  
% NiCl<sub>2</sub>  
желтый и  
тавлении  
NiCl<sub>2</sub> при  
и CdCl<sub>2</sub>  
охлажде-  
Cl<sub>2</sub>, CoCl<sub>2</sub>  
а автора,  
в. Срав-  
стоянии  
соответ-  
окраска  
ованнем  
ровская  
39934,  
39163,  
39733,  
39733,  
39895,  
39176,  
39895,  
39888,  
39903,  
оридов.  
ь фото-  
плавов  
electrical  
is and  
volites,  
inle-  
№ 10,  
и (х)  
бора  
1000°  
ет со-  
чем у  
гином  
860-  
3,6-  
№ Na<sub>2</sub>  
тры  
сни-  
1000°  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

расплав Na<sub>2</sub>AlF<sub>6</sub>-CaF<sub>2</sub> и электролитов AlF<sub>3</sub>-NaF и AlF<sub>3</sub>-NaF-CaF<sub>2</sub> повышается с ростом отношения (NaF/AlF<sub>3</sub>). Б. Лепинских

**39044. Влияние растворителя на стандартный электродный потенциал хлорсеребряного электрода.** Ойва (The effect of the solvent on the standard electrode potential of the silver-silver chloride electrode. Oйва I. T.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 12, 1587-1590 (англ.)  
Используя модель сольватации ионов (Eley D. D., Evans M. G., Trans. Faraday Soc., 1938, 34, 1093; Bernal I. D., Fowler R. H., J. Chem. Phys., 1933, 1, 515) на основании расчета изменения свободной энергии р-ра HCl при изменении р-рителя получено ур-ние для E<sup>0</sup> электрода AgCl-Ag в неводн. р-рителе (E<sub>N</sub><sup>0</sup>): E<sub>N</sub><sup>0</sup> = E<sub>N</sub><sup>0</sup> + [9,2 / (p - 3,19)] RT ln a<sub>w</sub>, где E<sub>N</sub><sup>0</sup> — значение E<sup>0</sup> AgCl-Ag в H<sub>2</sub>O, p = (D - 1) / (2D + 1) / 9D, где D — диэлектрич. постоянная чистого р-рителя, a<sub>w</sub> — активность H<sub>2</sub>O в смеси. Получено хорошее совпадение между E<sub>w</sub><sup>0</sup>, рассчитанными по этому ур-нию, и эксперим. данными. Г. Тедорадзе

**39045. Изучение электродвижущих сил в водных растворах соляной кислоты и d-фруктозы.** Крокфорд, Литл, Вуд (Electromotive force studies in aqueous solutions of hydrochloric acid and d-fructose. Crockford H. D., Little W. F., Wood W. A.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 12, 1674-1676 (англ.)  
В продолжение работы (Crockford H. D., Sakhovsky A. A., J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 4177), на основании изучения э. д. с. цепи H<sub>2</sub>/HCl, d-фруктоза (I), H<sub>2</sub>O/AgCl-Ag при 25° в р-рах, содержащих 17 и 25 вес. % I и 0,01-0,20 M HCl, рассчитаны коэф. активности γ<sub>±</sub> HCl и E<sup>0</sup> электрода AgCl-Ag (0,20886 и 0,20900 в соответственно для р-ров с 17 и 25 вес. % I). γ<sub>±</sub> уменьшается от 0,895 до 0,756 (17% I) и от 0,886 до 0,754 (25% I) с ростом конц-ии HCl от 0,01 до 0,20 M. Т. Тедорадзе

**39046. Гальванические цепи в расплавленных солях.** Часть I. Системы: серебро — хлорид серебра, кобальт — хлорид кобальта. Часть II. Системы: а) серебро — хлорид серебра, свинец — хлорид свинца; б) серебро — хлорид серебра, цинк — хлорид цинка; в) серебро — хлорид серебра, никель — хлорид никеля. Фленгас, Инграм (Voltaic cells in fused salts. Part I. The silver-silver chloride, cobalt-cobaltous chloride system. Part II. The systems: (a) silver-silver chloride, lead-lead chloride; (b) silver-silver chloride, zinc-zinc chloride; and (c) silver-silver chloride, nickel-nickelous chloride. Flengas S. N., Ingraham T. R.), Canad. J. Chem., 1957, 35, № 10, 1139-1149; № 11, 1254-1259 (англ.)  
I. Изучены э. д. с. E гальванич. цепей с расплавленной аквимолярной смесью NaCl-KCl в качестве р-рителя и асбестовой диафрагмой в атмосфере Ag: Ag/AgCl (x<sub>1</sub>) — NaCl — KCl || AgCl (x<sub>2</sub>) — NaCl — KCl/Ag (1); Co/CoCl<sub>2</sub> (x<sub>2</sub>) — NaCl — KCl || AlCl<sub>3</sub> (x<sub>1</sub>) — NaCl — KCl/Ag (2). Для цепи (1) зависимость [E, lg(x<sub>1</sub>/x<sub>2</sub>)] при 700° является линейной с коэф. наклона 0,192 в (x — мольные доли AgCl). Коэф. активности AgCl не изменяется в интервале конц-ий AgCl от 1,1 · 10<sup>-3</sup> до 6,35 · 10<sup>-2</sup>. Результаты измерений E цепи (1) свидетельствуют об отсутствии комплексообразования в системе AgCl — NaCl — KCl. Авторы трактуют предложенный ими Ag-электрод, как обратимый. Для цепи (2) зависимость [E, lg(x<sub>2</sub>/x<sub>1</sub><sup>2</sup>)] линейная до x<sub>2</sub> = 4 · 10<sup>-2</sup> при 650-850° с коэф. наклона 0,103 в. Рассчитан стандартный потенциал (E<sup>0</sup> — E<sub>Ag</sub><sup>0</sup>); его отклонение от теоретич. величины объяснено комплексообразованием; найдена константа диссоциации кобаль-

то-хлоридного комплекса (4,5 · 10<sup>-2</sup> при 710°). Вычислена константа равновесия р-ции Co + 2AgCl = CoCl<sub>2</sub> + 2Ag в зависимости от т-ры и определена теплота р-ции (ΔH = -22,8 ± 1,3 ккал).

II. Измерены E цепей M | MCl<sub>2</sub>(x<sub>2</sub>) + KCl — NaCl || AgCl(x<sub>1</sub>) + KCl — NaCl | Ag с применением электрода сравнения Ag — AgCl и эквимолярной смеси KCl-NaCl. M и MCl<sub>2</sub> были соответственно: Pb, Zn, Ni и PbCl<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, NiCl<sub>2</sub>. Исследовано влияние т-ры на E при 650-850°. Зависимость [E, lg(x<sub>2</sub>/x<sub>1</sub><sup>2</sup>)] линейная, коэф. наклона совпадает с теоретическим. Рассчитаны стандартные потенциалы (E = E<sub>M</sub><sup>0</sup> — E<sub>Ag</sub><sup>0</sup>); их отклонения от теоретич. величин приписаны образованию комплексов между MCl<sub>2</sub> и хлоридами; вычислены константы диссоциации этих комплексов: 2,9 · 10<sup>-1</sup> (Pb); 1,5 · 10<sup>-2</sup> (Zn) и 3,0 · 10<sup>-1</sup> (Ni); определены константы равновесия р-ций гальванич. цепей и соответствующие теплоты р-ции. А. Колотий

**39047. К исследованию диффузионных потенциалов.** Путанов (Прилог испитивању дифузионних потенцијала. Путанов Паула), Гласник Хем. друштва, 1957, 22, № 1, 15-21 (сербо-хорв.; рез. англ.)  
Описан метод эксперим. изучения диффузионных потенциалов на границе различных водн. и неводн. р-ров. Получены данные о стабильности потенциалов и их влиянии на форму и положение кривых потенциометрич. титрования. А. Чемоданов

**39048. Катодная поляризация серебра.** Часть 2. Влияние pH для растворов, содержащих аминокислотную кислоту. Часть 3. Поляризационные явления при осаждении на монокристаллах. Нил, Шрайр (The cathode polarization potential of silver in silver nitrate. Part 2. The effect of pH on solutions containing aminoacetic acid. Part 3. Polarization phenomena during deposition of single crystals. Neal E. G., Shreir L. L.), Trans. Faraday Soc., 1957, 53, № 10, 1371-1375; 1376-1379 (англ.)

2. Изучено влияние состава электролита и условий электролиза на катодную поляризацию и качество осадков при электроосаждении Ag из р-ров AgNO<sub>3</sub> с добавкой аминокислотной к-ты (I). Максим. поляризация η получается в 0,25 M AgNO<sub>3</sub> с добавкой 0,25 M I (стандартный р-р (CP)) при i = 1-2 а/дм<sup>2</sup>, где осадки обнаруживают некоторый блеск. Добавление NH<sub>4</sub>OH при перемешивании повышает η и блеск осадков (pH 5,7-5,8). При замене I в CP на 0,25 M аминокислотную к-ту получается аналогичный эффект блескообразования. Введение в CP нитрата цетилапиридина увеличивает η и блеск осадков (даже при низких i в перемешиваемом электролите). Микроскопич. и рентгеновским исследованием обнаружено, что осадки состоят из плотноупакованных столбчатых кристаллов, растущих перпендикулярно поверхности катода. Слоистости в осадках не обнаружено. Предполагается, что при добавлении I активности активных участков (АУ) уменьшается в результате адсорбции на них образующихся комплексов и осаждение происходит на менее АУ, η увеличивается, причем осаждение происходит на первоначально АУ, когда с них десорбируется комплекс; поэтому осадок получается гладким, но поверхность сохраняет неравномерность. Для получения блестящих осадков необходимо равенство скоростей адсорбции и осаждения на всех участках катода. При дополнительном введении NH<sub>4</sub>OH или NaOH образуются комплексы или коллоиды, адсорбирующиеся преимущественно на наиболее АУ и уменьшающие их активность; осадки становятся блестящими.

3. Изучена катодная η при электроосаждении Ag на различных гранях монокристалла Ag из р-ров 0,25 M AgNO<sub>3</sub> с различными добавками и структура осадков.



В тех случаях, когда электролит дает грубокристаллич. осадки ( $\text{AgNO}_3$  без добавок), имеется большое различие в установившемся значении  $\eta$  на различных гранях монокристалла, а в тех случаях, когда образуются блестящие осадки ( $\text{AgNO}_3$  с добавками  $\text{I}$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$  при перемешивании) эта разница исчезает. Во всех случаях осадки получают поликристаллическими, но в грубых осадках обнаружено различие в кольцах Дебая соответственно различным значениям  $\eta$ , а в блестящих осадках дифракционная картина на всех гранях практически одинакова. Результаты обсуждаются с точки зрения неодинаковой активности  $\text{Ag}$ -поверхности и адсорбции добавок на АУ. Часть 1 см. РЖХим, 1957, 11347.

**39049. Исследование скорости электролитического фазообразования при использовании переменного тока.** Тодорова, Шелудко (Исследоване скоростта на електролитното фазообразуване с променлив ток. Тодорова М., Шелудко А.), Изв. Бълг. АН. Отд. физ.-матем. и техн. н. Сер. физ., 1957, 6, 269—280 (болг.; рез. русск., англ.)

Исследована зависимость между перенапряжением  $E$  при катодном осаждении металла и конц-ей  $S$  ионов металла в  $p$ -ре при постоянном числе образующихся зародышей  $Z$  при электролизе  $p$ -ров солей  $\text{Ag}$ ,  $\text{Cd}$  и  $\text{Pb}$  переменным синусоидальным током. В тех случаях, когда электрод перед опытом очищался наложением постоянного напряжения большой амплитуды, значения  $E_0$  (амплитуда переменного напряжения) и  $S$  удовлетворяют установленной ранее зависимости (Шелудко, Близнаков Г., Изв. БАН. Сер. физ., 1951, 2, 227). Для всех трех металлов  $\text{Ag}$ ,  $\text{Cd}$  и  $\text{Pb}$  получены близкие значения константы  $k_2$ , причем несоответствие с ранее полученными результатами объяснено различием в способе очистки микроэлектродов.

З. Соловьева

**39050. Плотность тока и перенапряжение при росте спиральных фронтов при электрокристаллизации серебра.** Каишев Р., Мутафчиев В., Ненов Д. (Плътност на тока и свръхнапрежение при растежа на спирални фронтове при електрокристализацията на сребро. Каишев Р., Мутафчиев В., Ненов Д.), Изв. Бълг. АН. Отд. физ.-матем. и техн. н. Сер. физ., 1957, 6, 317—328 (болг.; рез. русск., нем.)

Изучена зависимость между плотностью тока и кристаллизационным перенапряжением  $\eta$  при электролитич. росте кристаллов  $\text{Ag}$ . Метод основан на определении скорости передвижения растущих фронтов спирали и вычислении истинной плотности тока  $i_0$  по ур-нию  $i_0 = F \cdot u/v \cdot a/\text{см}^2$  ( $v$  — атомный объем). Измерив расстояние  $d$  между двумя последовательными ступенями спирали, можно определить и кажущуюся плотность тока  $i = i_0 h/d \cdot a/\text{см}^2$ , где  $h$  — высота ступени. Исследование проведено для случая роста  $\text{Ag}$ -монокристаллов из концентрированных  $p$ -ров  $\text{AgNO}_3$  на куб. и ромбодекаэдрич. гранях. Изменение расстояния между ступенями спирали и скорость их перемещения снимались на киноплёнку под микроскопом. Установлено, что при изменении поляризующего тока, вызывающем изменение  $\eta$  в три раза, скорость передвижения ступеней и  $i_0$  колеблются около среднего значения, причем максим. отклонение составляет  $\sim 25\%$ . Учитывая точность измерения, можно считать, что  $i_0$  в интервале  $\eta$  0,084—0,026 мв остается постоянной, причем ее значение весьма велико ( $\sim 7,5 \text{ а/см}^2$ ). Величина  $h$  для различных спиралей измерена интерферометрич. методом и вычислены значения  $i$  (150—470  $\text{мa/см}^2$ ) для изученного интервала. Если во время роста  $h$  остается постоянной, то  $i$  должно быть пропорционально  $\eta$ . Выведена зависимость между  $i_0$  и  $\eta$  соответственно между  $i$  и  $d$ . Показано, что в исследо-

ванной области  $d$  ( $10,1 \cdot 10^{-4}$  —  $32,4 \cdot 10^{-4} \text{ см}$ ) изменение скорости перемещения составляет всего  $5 \cdot 10^{-3} \text{ см/сек}$ .

З. Соловьева

**39051. Диаграмма потенциал — pH системы сульфид — вода.** Питман, Пурбе, Зубова (Potential-pH diagram of the antimony-water system. Pitman Arthur L., Pourbaix Marcel, Zoubov Nina de), J. Elektrochem. Soc., 1957, 104, № 10, 594—600 (англ.)

По литературным данным для свободных энергий образования  $\mu \text{H}_2\text{O}$ , ионов и твердых и газообразных компонентов системы  $\text{Sb} - \text{H}_2\text{O}$ , а также по рассчитанным значениям  $\mu$  для  $\text{Sb}(\text{OH})_4^-$ ,  $\text{SbO}_2^+$  и  $\text{Sb}(\text{OH})_3$  построена диаграмма равновесный потенциал — pH этой системы при 25°. На основании полученных данных приведена оценка стабильности  $\text{Sb}$ , ее окислов и ионов, обсужден механизм действия электрода  $\text{Sb} - \text{Sb}_2\text{O}_3$  и рассмотрены области активного и пассивного состояния  $\text{Sb}$  (в том числе обоснована коррозионная устойчивость стали, покрытой  $\text{Sb}$ , в  $p$ -рах  $\text{HCl}$  и  $\text{HF}$  в отличие от ее неустойчивости в  $p$ -рах  $\text{HNO}_3$ ).

**39052. Исследование разрядных характеристик окислов групп Ib — Vb в щелочных электролитах.** Гликсман, Морхаус (An investigation of the discharge characteristics of groups Ib — Vb oxides in an alkaline electrolyte. Glicksman R., Morehouse C. K.), J. Electrochem. Soc., 1957, 104, № 10, 589—593 (англ.)

С помощью описанной ранее методики (РЖХим, 1957, 1509) сняты кривые зависимости потенциала ( $\phi$ ) от кол-ва пропущенного электричества при катодной поляризации окислов (О) металлов групп Ib — Vb периодической системы элементов, а также некоторых труднорастворимых солей  $\text{Ag}(\text{AgJ}$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{Ag}_2\text{Se}$ ) в 30%-ном  $p$ -ре  $\text{NaOH}$ , насыщ.  $\text{ZnO}$  (с целью уменьшения саморастворения  $\text{Zn}$ -анода). На основании сопоставления горизонтальных участков этих кривых с значениями равновесных  $\phi$  О в щел.  $p$ -рах, устанавливаются электродные  $p$ -ции при катодном восстановлении О и рассчитывается % использования О в этих  $p$ -циях. При катодной поляризации труднорастворимых солей  $\text{Ag}$   $\phi$  зависит от произведения растворимости соответствующей соли; окислительная способность соли растет с увеличением ее растворимости.

М. Езерский

**39053. Снятие поляризационных кривых при помощи потенциостата в связи с процессом электролитической изоляции.** Кох, Людеринг (Die Ermittlung von Stromdichte-Spannungskurven mit einem elektronischen Potentiostaten im Hinblick auf die elektrolytische Isolierung. Koch Walter, Lüdering Hans), Arch. Eisenhüttenwesen, 1957, 28, № 4, 201—206 (нем.)

Обсуждена методика снятия анодных поляризационных кривых (ПК) на электродах из пассивирующихся металлов; показано, что надежные ПК могут быть получены потенциостатич. методом. Описана схема электронного потенциостата, поддерживающего постоянный потенциал электрода не зависимо от величины силы тока, и приведены ПК, полученные с его помощью на различных сталях и на  $\text{Cr}$ .

В. Г.

**39054. О колебаниях потенциала на железном и цинковом электродах в серной кислоте.** Людеринг (Ein Beitrag zu Potentialschwingungen an Eisen- und Zink-elektroden in Schwefelsäure. Lüdering Hans), Arch. Eisenhüttenwesen, 1957, 28, № 10, 625—632 (нем.)

Анализируются причины нестабильности плотности тока  $i$  и потенциала  $\phi$  некоторых электродов в определенных областях  $\phi$ . Сопоставляются стационарные ( $i$ ,  $\phi$ )-кривые с линейными кривыми зависимости  $i$  от общего напряжения  $E$ , характеризующими сопротивле-

иные цепи. Колебания  $\varphi$  во времени  $t$  обычно имеют место в точках пересечения  $(i, \varphi)$ - и  $(i, E)$ -кривых, если в этих точках крутизна первой кривой больше крутизны второй. Явления неустойчивости  $\varphi$  и  $i$  возможны также и в областях независимости  $i$  от  $\varphi$ . Принимается, что в последнем случае на электроде образуется поверхностный слой, в котором в процессе электролиза накапливается заряд  $Q$ . С помощью выведенных ур-ний и  $(\varphi, t)$ - и  $(i, t)$ -кривых, измеренных на Zn в 1 н.  $H_2SO_4$ , получены  $(Q, \varphi)$ -кривые. Показано, что колебания  $\varphi$  и  $i$  наблюдаются в тех областях  $\varphi$ , в которых  $Q$  падает с ростом  $\varphi$ . Г. Флорианович

39055. Электрохимические основы изоляции структурных составляющих в сталях. Кох, Зундербманн (Elektrochemische Grundlagen der Isolierung von Gefügebestandteilen in Stählen. Koch Walter, Sundermann Heinz), Arch. Eisenhüttenwesen, 1957, 28, № 9, 557—566 (нем.)

Измерялись потенциостатич.  $(i, \varphi)$ -кривые (с выдерживанием каждого значения  $\varphi$  по 5 мин.) в р-рах  $KBr$ ,  $KJ$ , цитрата и их смеси, а также в р-ре  $NH_4F$  на легированной стали (содержание углерода 0,01—0,37%), на ферритной стали (содержание  $Cr$  0,01—16,32%), на стали с содержанием  $Ni$  0,45—24,8% и на стали с различной термообработкой. Найдено 5 типов  $(i, \varphi)$ -кривых, зависящих от состава электролита и от состава и свойства сплава и различающихся по валентности образующихся при растворении ионов металла ( $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  и т. д.), по  $\varphi$  начала растворения и по наличию или отсутствию областей пассивации. Для каждого типа кривых определены области  $\varphi$ , в которых растворение стали происходит равномерно. Полученные данные рекомендуются использовать для потенциостатич. проведения процесса изоляции структурных составляющих сталей. Г. Флорианович

39056. Изучение анодных свойств алюминия. Добос, Секей (Adatok az aluminium anódikus sajátosságaihoz. Dobos Dezső, Székely Gyula), Magyar kém. folyóirat, 1957, 63, № 12, 329—333 (венг.; рез. англ.)

Осциллографически исследована анодная пассивность  $Al$  с применением переменного тока (50—1000 гц). Исследовался активирующий ток; найдено, что он обусловлен восстановлением адсорбированного  $O_2$ ,  $Al_2O_3$  и гидроокисной пленки. Изучены гальванич. элементы, состоящие из  $Al$ -анода, графитового катода и  $H_2CrO_4$  в качестве электролита. Рассматриваются электрохим. свойства  $Al$ , покрытого гальванич. осадком  $Zn$ ; истолкованы активирующее действие  $Zn$ -покрытия и сдвиг потенциала  $Al$  в отрицательную сторону. И. Киселев

39057. Некоторые явления, сопровождающие отжиг  $Ta_2O_5$  при высокой температуре. Вермилиа (Some effects of annealing  $Ta_2O_5$  at high temperature. Vermilyea D. A.), Acta Metallurgica, 1957, 5, № 2, 113—115 (англ.)

После нагревания образцов  $Ta$ , покрытых пленкой  $Ta_2O_5$ , при  $t$ -рах  $> 300^\circ$  в вакууме или в атмосфере  $H_2$  обнаруживается заметное увеличение их емкости, связанное, по мнению автора, с увеличением проводимости пленки. Скорость коррозии прокаленного образца в  $HF$  (определяемая по изменению толщины оптич. методом) равна 3 А/сек по сравнению с 20 А/сек для непрокаленного образца. Т. Лекарева

39058. Примесь водорода как причина электролитического выпрямления. Шмидт (Hydrogen doping as the mechanism of electrolytic rectification. Schmid Paul F.), J. Appl. Phys., 1957, 28, № 2, 278—279 (англ.)

Изучен эффект выпрямления на покрытых соответствующими окислами  $Ta$ - и  $Si$ -электродах в неводн. р-рах. В р-ре  $NH_4NO_3$  в жидком  $NH_3$  выпрямление

имеет место на обоих металлах; в р-ре  $RbJ_2$  в жидком  $SO_2$  выпрямление на  $Si$  значительно меньше, а на  $Ta$  отсутствует. Автор считает причиной выпрямления проникновение протонов при катодной поляризации из электролита в окисный слой (ОС), что повышает проводимость ОС (пропускное направление). При анодной поляризации (запорное направление) протоны покидают ОС, и он снова приобретает свойства изолятора.

Ю. Плесков

39059. К теории замедленного разряда. Киншталь и Л. И., Ж. физ. химии, 1957, 31, № 11, 2403—2418 (рез. англ.)

При помощи метода активированного комплекса рассмотрена, в рамках теории замедленного разряда, зависимость перенапряжения  $\eta$  водорода от природы металла и р-рителя. При помощи приема, аналогичного предложенному ранее (Темкин М. И., Ж. физ. химии, 1948, 22, 1081), получено ур-ние, позволяющее рассчитать абс. величину  $\eta$ . Показано отсутствие прямой связи  $\eta$  со значением скачка потенциала на границе электрод — р-р и с величиной хим. потенциала электрона в металле и энергией сольватации протона. Найдена непосредственная зависимость  $\eta$  от энергии специфич. адсорбции молекул р-рителя и ионов водорода в кислых р-рах или ионов  $OH^-$  в щелочных. Показано, что функцию Морзе для адсорбированного водорода можно представить в виде выражения, содержащего только один параметр — энергию связи металл — водород. Рассчитанные величины  $\eta$  и энергии активации удовлетворительно согласуются с эксперим. данными.

Резюме автора

39060. Влияние природы катионов на скорость выделения водорода из щелочных растворов. Иофа З. А., Фрумкин А. Н., Мазниченко Э. А., Ж. физ. химии, 1957, 31, № 9, 2042—2051 (рез. англ.)

Сняты поляризационные кривые для процесса выделения  $H_2$  на капельном  $Hg$ -электроде в 0,1 н. р-рах  $N(CH_3)_4OH$  (I),  $N(CH_3)_4J$  (II) и  $N(C_4H_9)_4OH$  (III). Из значений силы тока  $I$  для каждого потенциала  $\varphi$  вычислена плотность тока  $i$  и получена зависимость перенапряжения  $\eta$  от  $lg i$ . Найдено сильное возрастание  $\eta$  с увеличением радиуса органич. катиона; для I и III константа  $a$  в ур-нии Тафеля равна соответственно 1,93 и 2,27 в, в то время как для 0,1 н.  $KOH$   $a = 1,63$  в (Капцан О. Л., Иофа З. А., Ж. физ. химии, 1952, 26, 201),  $b = 0,135$  в. В присутствии ионов  $La^{3+}$   $\eta$  снижается. Прямые  $(\varphi, lg i)$  для I и II совпадают, т. е. при  $\varphi = const$   $i$  не зависит от рН в приэлектродном слое при рН 9—13. Расчет кинетич. токов по ионам  $H^+$ , образующимся при диссоциации молекул  $H_2O$  в приэлектродном слое, показывает, что в нейтр. и слабых кислых р-рах необходимо учитывать конечную скорость диссоциации молекул  $H_2O$ . Принимая выделение водорода из щел. р-ров по р-ции  $H_2O + e \rightarrow H(адс.) + OH^-$ , объяснено повышение  $\eta$  с увеличением радиуса катиона щелочи при учете неравномерного распределения силовых линий поля в двойном электрич. слое и заполнения поверхности большими органич. катионами. З. Иофа

39061. Перенапряжение водорода на электролитическом сплаве железо-никель в зависимости от концентрации щелочи. Нигманходжаева М. С., Фишер П. З., УзССР Фанлар Акад. докладари, Докл. АН УзССР, 1957, № 11, 25—29 (рез. узб.)

Перенапряжение ( $\eta$ ) водорода на электролитич.  $Fe-Ni$ -сплавах (19,44%  $Fe$ ) измерялось в 0,5—7 н.  $NaOH$  в интервале  $i$   $1 \cdot 10^{-4}$ — $2,5 \cdot 10^{-1}$  а/см<sup>2</sup> при 25—80°. С увеличением конц-ии  $NaOH$  от 0,5 до 5 н.  $\eta$  падает; при дальнейшем увеличении конц-ии  $NaOH$   $\eta$  несколько возрастает, что, по мнению авторов, обусловлено пересыщением электролита  $H_2$ . Повышение  $t$ -ры уменьшает  $\eta$ . С увеличением  $i$  коэф. наклона



кривых ( $\varphi$ , lgi) возрастает; в разб. р-рах NaOH коэф. наклона больше, чем в концентрированных.

И. Киселева

**39062. Кинетика анодного окисления ионов оксалата. II. Теоретическое обсуждение.** Льюис, Фернандес-Бьярхе, Гильен (Cinetica de la oxidación anódica del ion oxalico. II. Discusión teórica. Liopis J., Fernández Biarge J., Guillén J. M.), An. Real soc. esp. fis. y quim., 1956, B52, № 11, 601—616 (исп.; рез. англ.)

Обсуждены опытные данные по электроокислению оксалатных ионов на Pt-электроде (сообщение I, РЖХим, 1957, 3960). Предполагается, что наиболее медленной стадией электродного процесса является разряд ионов  $\text{OH}^-$  или молекул  $\text{H}_2\text{O}$  с образованием адсорбированных радикалов  $\text{OH}^\cdot$ ; реагирующие частицы адсорбируются на поверхности электрода и окисляются промежуточными продуктами, образование которых предшествует выделению кислорода; процессы окисления конкурируют с процессами выделения кислорода. Эти процессы имеют место после образования одноатомного поверхностного окисного слоя, покрывающего долю  $\theta$  поверхности Pt-электрода. Авторы считают, что на основе теоретич. соображений можно допустить существование линейной связи между анодным потенциалом  $\epsilon$  и  $\theta$ , вплоть до значений  $\theta = 0,9$ . Выведено ур-ние, выражающее изменение состояния окисленной поверхности электрода во времени при постоянной плотности тока в присутствии окисляемых в-в.

Н. Хомутов

**39063. Общий теоретический подход к исследованию протекания химического восстановления, электрохимического восстановления и каталитического гидрирования углеводородов с сопряженными двойными связями.** Хойтинк (A general theoretical approach to the course of chemical reduction, electrochemical reduction and catalytic hydrogenation of hydrocarbons with conjugated double bonds. Hoijtink G. J.), Recueil trav. chim., 1957, 76, № 11, 885—906 (англ.)

Исходя из представления о первичном присоединении одного или двух электронов к молекуле углеводорода (УВ) с сопряженными двойными связями при их хим. и электрохим. восстановлении (В) (РЖХим, 1956, 45731, 50384; 1957, 26331), а возможно, и каталитич. гидрирования, на основе ионного механизма присоединения протонов (П) к образовавшимся в первой стадии ионам ( $\text{R}^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{RH}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{RH}_2$ ) теоретически рассмотрено В УВ. Разобрано присоединение П к ионам  $\text{R}^{2-}$ , радикальным ионам  $\text{RH}^\cdot$ , а также В продуктов частичного В УВ ( $\text{RH}_2$ ,  $\text{RH}_1$  и т. д.). При расчетах предполагалось, что электр. поле (ЭП) гомогенно на всем пространстве, занимаемом ионом УВ, что логарифм константы скорости присоединения П к углеродным атомам ионов  $\text{R}^{2-}$  пропорционален плотности заряда на них. Электр. поляризация промежуточно образующихся ионов обусловлена, по-видимому, в основном влиянием ЭП двойного электр. слоя на поверхности электрода. Приведена таблица значений плотности заряда у R, рассчитанная для различных атомов С УВ. Отмечено, что присоединение П к R таким УВ, как антрацен, фенантрен, пирен, терфенил и др., в зависимости от напряженности ЭП может проходить к различным атомам С, в связи с чем получают изомерные продукты В этих УВ. Теоретически предсказанные пути В УВ хорошо согласуются с опытными данными. Отмечена большая вероятность того, что при каталитич. гидрировании УВ первичным актом также является присоединение двух электронов к молекуле УВ.

С. Майрановский

**39064. Восстановление сульфохлоридов при постоянном потенциале.** Урабэ, Ясукоги, (Urabe Noriaki, Yasukochi Kazuo), Дэнки какаку,

J. Electrochem. Soc. Japan, 1957, 25, № 1, 17—21 (японск.; рез. англ.)

С целью изучения возможности электрохим. получения продуктов восстановления (В) сульфохлоридов (СХ), по описанной методике (РЖХим, 1957, 47559) на основании полярографич. данных проведено В р-рах СХ (бензол-, *n*-толуол-, *n*-ацетаминобензол-, *m*-карб. оксibenзол- (I) и *n*-хлорбензол-СХ) при постоянных  $E$ , отвечающих предельным токам разных ступеней В СХ. Применялся стационарный Hg-катод ( $210 \text{ см}^2$ ) в 1 л кислого или нейтр. 20%-ного спирт. р-ра при исходной конц-ии СХ  $10^{-2} \text{ M}$ . Из р-ра после электролиза выделялись продукты В СХ: соответствующие сульфинонаты  $\text{RSO}_2\text{H}$  (II) (1-я ступень), дисульфоксиды  $\text{RSO}_2\text{SR}$  и II (2-я ступень) и дисульфиды  $\text{RSSR}$ . Меркаптан  $\text{RSH}$  в виде следов обнаружен лишь при В I. Приведена таблица кол-в образующихся в-в при разных условиях.

С. Майрановский

**39065. Исследования механизма окислительно-восстановительных реакций. II. Анодное окисление *n*-аминофенола.** Снид, Ремик (Studies on oxidation-reduction mechanism. II. The anodic oxidation of *p*-aminophenol. Sneed William K., Remick A. Edward), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 23, 6121—6127 (англ.)

Методом вольтамперометрии при заданной силе тока изучено анодное окисление  $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$  (I) в 0,1 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (рН 1,18) при  $30^\circ$  на гладком Pt-электроде в диапазоне конц-ий I (C) 0,00075—0,0075 M при наложении на постоянный ток ( $i$ ) слабого переменного тока. Электрод предварительно активировался катодной поляризацией. Анализ зависимости потенциала  $E$  анода от времени ( $t$ ) и от  $\lg(V\tau - V_1)$ , где  $\tau$  — «переходное время», указывает на следующий механизм окисления I:  $\text{I} \rightleftharpoons \text{O} = \text{C}_6\text{H}_4\text{NH} + 2\text{H}^+ + 2e^-$  (1);  $\text{O} = \text{C}_6\text{H}_4\text{NH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O} = \text{C}_6\text{H}_4 = \text{O} + \text{NH}_3$  (2), причем лимитирующей стадией является р-ция (2).  $E_0$  для стадии (1) = 0,711 в (н. в. э.), коэф. диффузии I  $0,946 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$ , константа скорости р-ции (2) 0,020 сек $^{-1}$ . Показано, что при действии на I окислителей механизм р-ции аналогичен. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 47531.

Г. Тедорадзе

**39066. Исследование двуокиси марганца. Часть 3. О воде, содержащейся в двуокиси марганца.** Сасаки, Кодзава (Sasaki Kumazo, Kozawa Akiya), Дэнки какаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1957, 25, № 3, 115—118, E-23—E-24 (японск.; рез. англ.)

Изучено обезвоживание и поглощение воды описанными ранее (часть 2, РЖХим, 1956, 32119) препаратами  $\text{MnO}_2$ , применяемыми в сухих элементах. При  $100$ — $110^\circ$  теряется механически связанная вода; при нагревании до  $350^\circ$  образцы практически полностью теряют воду; дальнейшее нагревание до  $600^\circ$  заметно не увеличивает потери воды. Разложение  $\text{MnO}_2$  с образованием  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  начинается при  $t$ -рах  $> 600^\circ$ . Потери веса образцов при нагревании до  $300^\circ$  изменяются в пределах от 2,3% (образец D) до 8,5 (образец B). Обезвоженные препараты адсорбируют меньше  $\text{H}_2\text{O}$ , чем было потеряно при нагревании. Изотермы поглощения  $\text{H}_2\text{O}$  из паровой фазы — сигмоидной формы, типичные для физ. адсорбции; кол-во  $\text{H}_2\text{O}$ , поглощенное на первой стадии процесса, соответствует образованию монослоя при расчете по БЭТ. Теплота смачивания образцов от 1,7 (образец D) до 5 кал/г  $\text{MnO}_2$  (образец B), что указывает на отсутствие хим. взаимодействия.

И. Словин

**39067. Ток обмена между жидким металлом и шлаком.** Никитин Ю. П., Есин О. А., Докл. АН СССР, 1957, 116, № 1, 63—65

При  $1480$ — $1560^\circ$  для жидких сплавов Fe с C и Si, а также Mn с C и Si, контактирующих с оксидными

№ 1, 17—21

им. полу-  
фторидов  
(47559) и  
но В ради-  
г., м-карб-  
онных и  
ней В СК  
(см<sup>2</sup>) с 1  
исходно  
на выделя-  
фининовых  
ты RSO<sub>2</sub>SR  
Меркаптан  
I. Приве-  
и разных  
ановский  
ельно-вос-  
кисление  
on oxide-  
dation of  
Remick  
9, № 23,

ой силе  
H<sub>2</sub> (I) в  
электро-  
M при  
ременно  
ался на-  
отенциа-  
— V<sub>н</sub>),  
дующий  
H<sup>+</sup> + 2e  
з (2),  
з (2),  
ффузии  
р-ции  
и на I  
ценне I  
дораде  
аст 3.  
Сака-  
zawa  
Яран,  
с; рез.

писан-  
арата-  
При  
а; при  
остью  
метмет  
обра-  
отери  
тис в  
ц В).  
H<sub>2</sub>O,  
огло-  
ы, ти-  
енное  
еова-  
чива-  
е (об-  
нимо-  
оним  
шла-  
АН

Si,  
ыми

расплавами различного состава (алюмосиликаты и фосфаты Са, бораты Na, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), измерялись в широком диапазоне частот  $\nu$  (50—17000 гц) емкость ( $C$ ) двойного электрич. слоя (ДЭС) и ток обмена ( $i_0$ ) на границе металл-шлак. Найдено, что  $C$  не зависит от  $\nu$ ; это указывает на малую конц-ию потенциалопределяющих ионов. В расплавленном B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, где конц-ия катионов невелика,  $C$  мала (4,6  $\mu\text{f/cm}^2$ ), что указывает на диффузность ДЭС. Введение в электролит больших кол-в катионов (напр. 39,3% Na<sub>2</sub>O) снижает диффузность ДЭС и повышает  $C$  до 15,3  $\mu\text{f/cm}^2$ . Значения  $i_0$ , найденные по сопротивлениям р-ции при высоких  $\nu$ , для сплавов Fe увеличиваются с конц-ией ионов Fe<sup>2+</sup> в шлаке, а для сплавов Mn — с ростом содержания Mn<sup>2+</sup>. Эти факты свидетельствуют о том, что определяющим потенциал процессом на этих электродах является обмен ионами Fe<sup>2+</sup> и Mn<sup>2+</sup>. О. Есин 39068. Полярографическое восстановление ионов трехвалентного железа в присутствии этилендиаминтетрауксусной кислоты и перекиси водорода. I. Псевдомолекулярная реакция в водном растворе. Матиска, Душкова. II. Бимолекулярная реакция в водной среде. Матиска (Polarografická redukce železitých iontů v přítomnosti kyseliny ethylen-diamintetraoctové a peroxidy vodíku. I. Pseudomolekulární reakce ve vodném prostředí. Matyska Bohumír, Dušková Dagmar), II. Bimolekulární reakce v prostředí vodnem. Matyska Bohumír), Chem. listy, 1957, 51, № 5, 839—847; 848—853 (чешск.); Сб. чехосл. хим. работ, 1957, 22, № 6, 1747—1757; 1758—1764 (нем.; рез. русск.).

I. Волна восстановления комплекса Fe(3+) с этилендиаминтетрауксусной к-той (I) в присутствии H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> повышена вследствие кинетич. тока, который соответствует окислению Fe(2+) (образовавшегося в результате электровосстановления) перекисью водорода или радикалами OH и HO<sub>2</sub>. Зависимость предельного тока  $i_d$  от конц-ии I в кислой среде объяснена на основании повышения кол-ва комплексно связанного Fe(2+), которое реагирует с H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> быстрее, чем свободные ионы Fe<sup>2+</sup>. Зависимость  $i_d$  от конц-ии H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> разная в зависимости от pH. Отклонения от теоретич. хода объясняются побочными р-циями, приводящими к каталитич. разложению H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Продуктом р-ции является O<sub>2</sub>, восстановление которого оказывает влияние на высоту каталитич. волны. Это толкование подтверждается влиянием в-в, взаимодействующих со свободными радикалами (мономеры, ингибиторы), которые препятствуют возникновению конкурирующих ценных р-ций. В присутствии этих в-в зависимость  $i_d$  от  $\sqrt{H_2O_2}$  линейна, что находится в согласии с теорией. Для р-ции Fe(2+) + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> → Fe(3+) + OH<sup>-</sup> в р-ре I при pH 4,7 и при избытке H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в присутствии 0,2 M метакриловой к-ты вычислена константа скорости ( $k = 6,8 \cdot 10^3 \text{ моль}^{-1} \text{ л сек}^{-1}$ ).

II. Р-ция между комплексом Fe(2+) с I и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> изучена в условиях для р-ции 2-го порядка.  $i_d$  комплекса Fe(3+) с I не возрастает линейно (при данной конц-ии H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) с ростом конц-ии комплекса. Волна восстановления H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> снижается при возрастании конц-ии этого комплекса. В этих условиях было проведено соотношение для  $i_d$ , выведенное Коутецким (РЖХим, 1957, 44187) для случая электродного процесса с быстрой предшествующей р-цией 2-го порядка. Значительная скорость р-ции позволяет использовать также приближенную теорию. P. Zuman

39069. Полярография урана в фосфорной кислоте. Ци Дэ-яо, Хуасюэ сюэбао, Acta chim. sinica, 1957, 23, № 2, 79—89 (кит.; рез. англ.).

При конц-ии H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> < 0,5 M UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> дает две волны с  $E_{1/2}$  около -0,12 и около -0,26 в; 1-я волна соответствует восстановлению UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> до UO<sub>2</sub><sup>+</sup>, 2-я — до U(4+).

С ростом конц-ии H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 1-я волна возрастает так, что сумма высот двух волн не изменяется. При конц-ии H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> > 0,5 M остается одна волна. 1-я волна возрастает в результате ускорения дисмутации UO<sub>2</sub><sup>+</sup>. С ростом т-ры и при добавлении CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> дисмутация UO<sub>2</sub><sup>+</sup> ускоряется. Обе волны UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> необратимы. При конц-ии H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> > 0,2 и > 0,5 M  $i$  (пр.) 1-й или единой волны имеет диффузионную природу, тогда как при промежуточной конц-ии H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>  $i$  (пр.) ограничен и диффузионно и кинетически. При конц-ии H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> > 0,5 M  $i$  (пр.) уменьшается за счет возрастания вязкости ( $\eta$ ) р-ра. Из непостоянства  $K_s V \eta$  ( $K_s$  — константа диффузионного тока) сделан вывод об образовании комплекса UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> с H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Разработан метод анализа U в H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> высокой конц-ии. Для определения UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> и U(4+) при их совместном присутствии после полярографич. определения UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> р-р титруют перманганатом и определяют весь U также полярографически; U(4+) находят по разности. С. Жданов 39070. Исследования In(3+) полярографическим методом. Часть II. Две волны восстановления In(3+). Накатани (Studies on indium (III) by polarographic method. Part II. Two reduction waves of In (III). Nakatani Haruo), J. Sci. Hiroshima Univ., 1956, A20, № 1, 49—54 (англ.).

В продолжение работы (Часть I, РЖХим, 1956, 74539) изучалось влияние различных факторов на две полярографич. волны (В) восстановления In(3+). Установлено, что 2-я В появляется лишь в присутствии слабых к-т (НСООН, СН<sub>3</sub>СООН); на фоне HCl, HCl + KCl или HCl + KJ при потенциале 2-й В наблюдается минимум, на месте которого при прибавлении поверхностно-активных в-в (ПАВ) (желатина, метиловый красный) вновь образуется 2-я В. С ростом конц-ии ПАВ 1-я В падает, 2-я В возрастает, причем их суммарная высота почти не меняется. Добавление ПАВ не меняет  $E_{1/2}$  обеих волн (которые равны -0,62 и -1,03 в по насыщ. н. э.). 1-я В ограничена диффузией и в присутствии ПАВ и без ПАВ изменяется пропорционально  $\sqrt{h}$  ( $h$  — высота столба Hg), 2-я В в р-ре без ПАВ не зависит от  $h$ , в р-ре с ПАВ немного растет с ростом  $h$ . С. Майрановский 39071. Полярографическое исследование тетраэзолевых производных сахара и формазанов сахара. Ямбор, Мештер (Cukortetrazoliumszármazékok és cukorformazánok polarográfiás vizsgálata. Jámbor Béla, Mester László), Agrokém. és talaj., 1956, 5, № 1, 127—134 (венг.; рез. русск., нем.).

Исследовано полярографич. восстановление (В) галактодифенилтетразолийхлорида (I), его ацетата (II) и продукта В I — соответствующего формазана (III). Показано, что окислительно-восстановительные потенциалы (ОВП) изученных в-в очень близки между собой и к ОВП трифенилтетразолийхлорида (IV), изученного ранее (РЖХим, 1956, 12499). В I до III и дальнейшее В III до галактодифенилгидразина протекает одновременно. Зависимость ОВП от pH для I—III примерно одинакова; в щел. среде (в отличие от IV) их ОВП также изменяется с pH. При В II наблюдается небольшая предволна. Рассмотрена возможность применения I и II в качестве редокс-индикаторов. С. Майрановский

39072. Полярографическое восстановление иона 2,3,5-трифенилтетразолия и его йодонитропроизводного. Кивало, Мустакаллио (The polarographic reduction of the 2,3,5-triphenyltetrazolium ion and its iodo-nitro derivative. Kivalo P., Mustakallio K. K.), Suomen kem., 1957, 30, № 11, B214—B218 (англ.).

В продолжение работы авторов (РЖХим, 1957, 50870) найдено, что при pH 1—2 число электронов,



потребляемых при восстановлении иона 2,3,5-трифенилтетразолия (I), с ростом т-ры до 40° возрастает от 4 до 6, а  $E_{1/2}$  сдвигается в положительную сторону. Высказывается предположение, что продуктом восстановления I может быть амидразон (II). В р-ре  $10^{-4}$  M хлорида 2-(*n*-йодофенил)-3-(*n*-нитрофенил)-5-фенилтетразолия + 0,1 M буферный р-р при pH 2,7—11,5 получено 5 волн (в скобках —  $E_{1/2}$  по насыщ. к. э. при pH 7), соответствующих восстановлению формазана (—0,12 в), гидразида (—0,30 в), нитрогруппы (—0,60 в), II (—1,15 в) и гидразина (—1,6 в).  $E_{1/2}$  2-й, 3-й и 4-й волн смещается в отрицательную сторону с ростом pH.

Г. Тедорадзе  
39073. Электровосстановление 2-амино-4-хлорпиримидина, 2-амино-4-хлоро-6-метилпиримидина и 2-аминопиримидина. Сугино, Сирай, Сэкинэ, Одо (Electrolytic reduction of 2-amino-4-chloropyrimidine, 2-amino-4-chloro-6-methylpyrimidine, and 2-aminopyrimidine. Sugino Kiichiro, Shirai Kozo, Sekine Taro, Odo Keiji, J. Electrochem. Soc., 1957, 104, № 11, 667—672 (англ.))

Изучено полярографич. поведение  $N=CNH_2N=$   
 $=CClCH=CH$  (I),  $N=CNH_2N=CCl-CH=CH_2$  (II),  
 $N=CNH_2N=CHCH=CH$  (III) и  $N=CNH_2N=CHCH=CH_2$  (IV) при pH 7,4—10,3. I и II дают две волны.  $E_{1/2}$  первой волны ( $B_1$ ) равно —1,35 и —1,36 в (насыщ. к. э.) соответственно.  $E_{1/2}$  второй волны ( $B_2$ ) равно —1,48 и —1,56 в. III и IV дают по одной волне,  $E_{1/2}$  соответственно —1,45 и —1,53 в (все  $E_{1/2}$  даны при pH 7,4). Показано, что  $B_1$  I и II вызваны р-цией отщепления Cl,  $B_2$  I и II,  $B_1$  III и IV — восстановлением ядра  $N=CHN=CHCH=CH$ . Авторы считают, что эти процессы восстановления протекают по электронному механизму. Для получения III из I лучше пользоваться губчатым Cd-катодом, для получения IV из II — Zn-катодом.

См. также: Электроосаждение металлов 40289, 40297, 40298, 40300, 40320—40322. Коррозия 39946—39948. Полярография 39181, 39317—39319, 39389, 39426, 40695—40698. Электропроводность 38770, 38772, 38773, 38776, 38781, 39192, 38945, 39043, 39075. Методы электрохим. измерений 39316, 39947. Газовая электрохимия 38868, 38955, 39330

#### ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ. АДСОРБЦИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ. ИОННЫЙ ОБМЕН

Редактор Н. А. Фукс

39074. Применение меченной  $C^{14}$  перфтороктановой кислоты при изучении адгезии и других поверхностных явлений. Шепард, Райан (The use of  $C^{14}$  labeled perfluorooctanoic acid in the study of adhesion and other surface phenomena. Shepard J. W., Ryan John P., J. Phys. Chem., 1956, 60, № 1, 127—128 (англ.))

Установлено, что при погружении стеклянных или алюминиевых полосок в 0,005 M-декановый р-р перфтороктановой к-ты (I), меченной в карбоксиле, на полосках образуется за время < 1 мин. монослой I, не смываемый деканом. Приняв для площади под молекулой I значение 24 Å, авторы определили таким путем фактор шероховатости поверхности полосок, заключающийся в пределах 1,3—1,5 для электрополи-

рованного Al, 4,5—11 для травленного  $Na_3PO_4$  Al и 1,6—2,3 для предметных стекол.

39075. Об электропроводности окислов и их смесей с жидкими металлами. Еременко В. Н., Найдич Ю. В., Укр. хим. ж., 1957, 23, № 5, 573—578

Исследованы краевые углы смачивания  $\theta$  двойных окисных систем  $MgO-NiO$  и  $Al_2O_3-Cr_2O_3$  расплавленными металлами и электропроводность  $\lambda$  этих систем.  $\theta$  определялись методом лежащей капли в вакууме или в инертной атмосфере в специально сконструированной установке для измерения  $\theta$  и поверхностного натяжения при т-рах до 1700°. Поверхности твердых р-ров  $MgO-NiO$ , богатых NiO, хорошо смачиваются жидким Sn, Ag и Cu при высоких т-рах. С ростом т-ры  $\theta$  уменьшаются, достигая при 900—1000° миним. значений 50—10°. Смачивание твердых р-ров  $Al_2O_3-Cr_2O_3$  железом проводилось при т-ре 1550° в атмосфере Ar. Показано, что для этой системы, так же как и для системы  $MgO-NiO$ , характерно симбатное изменение  $\theta$  с изменением состава подложки. Смачиваемость во всех изученных системах улучшается при возрастании  $\lambda$ .

М. Липец  
39076. Реологические свойства поверхностных слоев на границе раздела нефть — вода и их роль в устойчивости нефтяных эмульсий. Кусаков М. М., Петров А. А., Докл. АН СССР, 1957, 116, № 4, 637—640

Для ряда нефтей изучены реологич. свойства (РС) поверхностного слоя (ПС) на поверхности раздела нефть — вода на приборе типа крутильного маятника. Установлено отсутствие зависимости РС от содержания асфальто-смолистых в-в (I) в ПС. Очевидно, прочностная характеристика ПС определяется не абс. кол-вом компонентов нефти, входящих в состав ПС, а их физ.-хим. природой. Исследована зависимость РС от содержания в нефти полярных в-в, причем для понижения конц-ии последних нефть разбавлялась изовискозной смесью вазелинового масла с неполярным керосином. На полученных изотермах РС в интервале конц-ий нефти 0—100% имеется отчетливый максимум при конц-ии нефти 1—2%. Возникновение максимума прочности связывается авторами с более интенсивной желатинизацией I в ПС, вызванной разбавлением нефти неполярным р-рителем, а также тем, что разбавление нефти, понижая конц-ию I, облегчает кристаллизацию парафина. С другой стороны, разбавление нефти уменьшает содержание в р-ре в-в, входящих в состав ПС, что приводит к уменьшению прочности. В результате этого, в начале разбавления прочность ПС возрастает, достигая максимума, а потом быстро падает.

Г. Щеголев  
39077. Взаимодействие отдельных атомов аргона с графитированной сажей P-33 (2700). Константа, Хален (Interaction of single argon atoms with graphitized carbon black P-33 (2700). Constabaris G., Halsey G. D., Jr., J. Chem. Phys., 1957, 27, № 6, 1433—1434 (англ.))

Описанным ранее методом (РЖХим, 1955, 23387; 1956, 533), в котором с целью увеличения точности при работе с непористыми порошками волюмометрич. часть заменена спец. адиабатич. калориметром, измерены кажущиеся объемы сосуда с полученной при 2700° графитированной сажей (I) при различных давлениях впускного в сосуд Ar. Из полученных данных вычислена энергия  $\epsilon$  взаимодействия изолированных атомов Ar с I, равная 2410 кал/моль, расстояние  $D$  максим. сближения их с поверхностью I (3,35 Å) и уд. поверхность  $S$  (15,9 м<sup>2</sup>/г). На неграфитированной саже (II) с  $S = 337$  м<sup>2</sup>/г  $\epsilon = 4340$  кал/моль и  $D = 2,75$  Å, что объясняется, по-видимому, наличием на поверхности II более активных адсорбционных центров.

З. Высоцкий

39078. Энергия адсорбционной связи и теплота адсорбции *n*-алканов на графитированной саже. Аугуль Н. Н., Березин Г. И., Киселев А. В., Лыгина И. А., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 9, 1021—1034

Приводятся изотермы адсорбции (А) и кривые дифференциальных теплот  $A$  и  $q$  нормальных пентана, гексана, гептана и октана на графитированной саже (I). По мере роста числа углеродных атомов  $n$  в молекуле увеличивается крутизна изотермы  $A$  и  $q$  в мономолекулярном слое. Обсуждается применимость ур-ния Ленгмюра и БЭТ к изотермам  $A$  *n*-алканов на I и приводятся значения констант этих ур-ний. Определены зависимости дифференциальных изменений свободной энергии, полной энергии и энтропии  $A$  от заполнения поверхности. Показано, что перенос моля *n*-алкана из жидкости в плотный монослой связан со значительным уменьшением энтропии, вырастающим с ростом  $n$ . Стандартные величины этих термодинамич. характеристик являются линейными функциями  $n$ . Инкремент на группу  $\text{CH}_2$  в случае  $A$  на I значительно больше, чем на силикагеле. Теплота смачивания не зависит от  $n$ . Дано приближенное ур-ние для расчета константы изотермы  $A$  изученных *n*-алканов на I для разных  $n$  и разных т-р, выражающее эксперим. изотермы. Теоретически вычисленные по ф-ле  $\Phi = 0,9 + 1,85 n$  ккал/моль энергии  $A$  на I близко совпадает с эксперим. значениями  $q$  на однородной поверхности I.

О. Джигит

39079. Теплота адсорбции паров *n*-гексана и *n*-гептана на силикагелях. Исириян А. А., Киселев А. В., Ж. физ. химии, 1957, 31, № 9, 2127—2137 (рез. англ.)

С помощью автоматич. записывающего калориметра с постоянным теплообменом и адсорбционной установки с жидкостными микробюретками измерены изотермы адсорбции и дифференциальные теплоты адсорбции  $q$  паров *n*-гексана и *n*-гептана на широко- и тонкопористых силикагелях (I). Стандартная теплота адсорбции *n*-алканов на широкопористом I является линейной функцией числа атомов углерода в их молекуле. Теплоты смачивания гексаном и гептаном близки. Сужение пор I вызывает резкое увеличение  $q$ . Завершение капиллярной конденсации сопровождается максимумами  $q$ . Эти максимумы связаны со сжатием (при адсорбции) или растяжением (при десорбции) жидкости внутри пор, которое вызывается изменениями кривизны менисков в устьях пор зерен адсорбентов.

Резюме авторов

39080. Адсорбция водяного пара на поверхности стекла в вакууме. Цудзи, Окамото, Обуцури, J. Appl. Phys. Japan, 1957, 26, № 10, 529—534 (японск.; рез. англ.)

Усовершенствованным методом «вспышки» изучалась адсорбция (А) водяного пара на свинцовоборосиликатном стекле в области давлений  $10^{-6}$  мм рт. ст. Адсорбированное кол-во и кинетика А определялись измерением изменения давления при быстром нагревании и охлаждении образца. Для измерений использован колориметр Беека (Beek O., Cole W. A., Wheeler A., Disc. Faraday Soc., 1950, 8, 314), в котором термометр сопотвращения служит нагревателем. Стенки камеры покрывались изнутри порошком стекла + 200 меш. Используя этот метод, можно было отдельно измерить физ. и активированную А. Физически адсорбированное кол-во  $\text{H}_2\text{O}$  при 10 мм рт. ст. и т-рах  $0^\circ$ — $50^\circ$  составляло 0,1—0,4% монослоя, а теплота А 11 ккал/моль. Десорбция  $\text{H}_2\text{O}$  осуществлялась нагреванием до 100—150°. Энергия активации активированной адсорбции равна 9 ккал/моль, а десорбция 13—40 ккал/моль. Часть I см. РЖФиз, 1957, 28448.

Резюме авторов

39081. Хемосорбция водорода на промотированном железном катализаторе в области средних заполнений поверхности. Окуси, Кан (Chemisorption of hydrogen on a promoted iron catalyst up to the middle range of coverage. Ohkoshi S., Kwan T.), Хоккайдо дайгаку сёкубай кенкюдзё киё, J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ., 1957, 4, № 3, 206—209 (англ.)

Исследована хемосорбция  $\text{H}_2$  последовательно при т-рах 300, 20, 200 и  $300^\circ$  и давл.  $10^{-3}$ —40 мм рт. ст. на восстановленном при  $550^\circ$  в токе очищ.  $\text{H}_2$  промотированном Fe-катализаторе. Изотермы адсорбции  $\text{H}_2$  в билогарифмич. координатах линейны и при экстраполяции сходятся в одной точке в области высоких давлений. Предполагая, что поверхность свободного Fe составляет 30—65% от общей поверхности, авторы вычислили конц-ию атомов Н ( $4,5 \cdot 10^{14}$  атомов на  $1 \text{ см}^2$ ) в заполненном монослое. Эта величина вдвое превышает конц-ию хемосорбированных атомов Н ( $2,2 \cdot 10^{14}$  атомов на  $\text{см}^2$ ) и свидетельствует о том, что 1 атом Н занимает 2 центра на Fe, если допустить, что каждый атом Н хемосорбируется на одном поверхностном атоме Fe. Изостерич. теплота адсорбции  $q$  в изученном интервале степени покрытия поверхности ( $0,06 < \theta < 0,55$ ) выражается ур-нием  $q = -16,7 \lg \theta$  ккал/моль.

Ю. Эльтеков

39082. Адсорбция и диффузия водорода на никеле. Уэртман, Гомер, Ланди (Adsorption and diffusion of hydrogen on nickel. Wortman R., Gomer R., Lundy R.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 5, 1099—1107 (англ.)

С помощью электронного проектора (ЭП) в интервале 2—350° К изучена адсорбция и поверхностная диффузия (ПД)  $\text{H}_2$  на обладающем гранецентр. решеткой (ГЦР) Ni; результаты сравнены с изученным ранее поведением  $\text{H}_2$ , адсорбированного на W с объемно-центр. решеткой (методика см. РЖХим, 1958, 3657). По температурной зависимости скорости ПД определена энергия активации ПД, равная  $7 \pm 1$  ккал/моль. Установлено, что ПД происходит в хемосорбционном слое без четкой границы раздела, наблюдавшейся на W, что объясняется более однородной поверхностью Ni; это подтверждается отсутствием анизотропии пятен на экране ЭП. Однако исходя из найденной для очень малых покрытий энергии активации десорбции  $\text{H}_2$  с Ni (46 ккал/моль), значительно превышающей опубликованную в литературе энергию активации для больших покрытий (31 ккал/моль), сделано предположение, что и на однородной поверхности Ni есть небольшое число более активных центров. В интервале 2—4° К обнаружены зависящие от напряженности поля превращения в адсорбционном слое, которые авторы объясняют смещением равновесия между молекулами  $\text{H}_2$  и атомами Н (РЖХим, 1956, 22129). Высказано предположение, что при т-рах, недостаточно высоких для обеспечения подвижности адатомов Н, главная часть обмена  $\text{H}_2$  —  $\text{D}_2$  или орто-пара-превращения  $\text{H}_2$  происходит через очень быстро устанавливающееся равновесие между адсорбированными  $\text{H}_2$  и Н (см. также РЖХим, 1956, 28664, 61203). 3. Высоцкий

39083. Адсорбция СО на вольфраме и ее влияние на работу выхода. Эйсингер (Adsorption of CO on tungsten and its effect on the work function. Eisinger Joseph), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 5, 1206—1207 (англ.)

Изучена зависимость работы ф выхода W (вычисленной по измеренному фототоку) и коэф. accommodation  $s$  СО на W от степени  $\theta$  покрытия W-ленты с поверхностью, соответствующей грани (113), адсорбированной СО.  $s$  и  $\theta$  определены методом «вспышки» (РЖХим, 1953, 6256),  $s$  остается примерно постоянным



ж равным  $\sim 0,2$  вплоть до  $\Theta = 3,7 \cdot 10^{14}$  молекул СО на  $1 \text{ см}^2$  (плотность грани (113) W равна  $3,7 \cdot 10^{14}$  атомов W на  $1 \text{ см}^2$ ). Так как для  $N_2$  на этом же образце  $W \approx 0,33$  вплоть до той же  $\Theta$  (см. ссылку выше), сделан вывод, что СО хемосорбируется на W в виде молекул, а  $N_2$  атомарно. С ростом  $\Theta$  значение  $\phi$  изменяется от 4,54 эв для чистого W до максимума 5,4 эв при  $\Theta = 3,7 \cdot 10^{14}$  молекул на  $1 \text{ см}^2$ . В этом интервале вычисленный из  $\phi$  дипольный момент  $\mu$  адсорбированной СО равен  $\sim 0,72 D$ , причем положительный заряд расположен у поверхности W; для больших  $\Theta$   $\mu$  меньше, чем  $0,1 D$  (у свободной молекулы СО  $\mu = 0,10 D$ ) и имеет противоположный знак. Максимально достижимая  $\Theta = 7,5 \cdot 10^{14}$  молекул на  $1 \text{ см}^2$ , и в этой точке  $\phi = 5,4$  эв.

**39084. Хемосорбция водорода на восстановленном никеле в интервале заполнения поверхности 0,1–0,8.** Кинуяма, Кан (Chemisorption of hydrogen on a reduced nickel over the main coverage. Kinyuama T., Kwan T.), J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ., 1957, 4, № 3, 199–205 (англ.)

В широких интервалах  $t$  —  $0^\circ$ – $300^\circ$  и давл.  $10^{-2}$ – $630 \text{ мм рт. ст.}$  определены изотермы хемосорбции (ХС)  $H_2$  на двух промотированных образцах Ni, полученных восстановлением продуктов разложения карбонатов Ni и обладающих уд. поверхностями (по БЭТ) 15,0 и 22,6  $\text{м}^2/\text{г}$ . Изотермы удовлетворяют ур-нию Фрейндлиха во всем интервале  $t$ , за исключением области малых степеней заполнения поверхности  $\Theta$ . Рассчитанные теплоты ХС  $q$  в области значений  $\Theta$  0,2–0,8 связаны с  $\Theta$  ур-нием  $q = -\gamma \ln \Theta$ , причем  $\gamma$  также зависит от  $t$  и для 100, 200 и  $300^\circ$  равно соответственно 19,8, 14,9 и 11,5  $\text{ккал/моль}$ . С ростом  $\Theta$   $q$  сначала ( $\Theta < 0,15$ ) сохраняет постоянное значение  $\sim 26 \text{ ккал/моль}$ , а затем монотонно убывает, причем скорость убывания возрастает с  $t$ . Такую зависимость  $q$  от  $\Theta$  и  $t$  едва ли можно приписать эндотермич. эффекту — растворению  $H_2$  в Ni, скорее она объясняется поверхностной миграцией атомов H в места с низкими значениями  $q$ . При повышении  $t$  возможность для миграции увеличивается, следовательно  $q$  убывает. Образующая при низких  $\Theta$  более прочная хемосорбционная связь препятствует миграции атомов. Это объяснение, по мнению авторов, применимо также к ограниченной способности хемосорбированных атомов дейтерия к обмену на атомы H (РЖХим, 1957, 26242).

Ю. Эльтеков

**39085. Механизм сорбции дибромэтилена влажными почвами.** Колл (The mechanism of sorption of ethylene dibromide on moist soils. Call F.), J. Sci. Food and Agric., 1957, 8, № 11, 630–639 (англ.)

Эксикаторным методом при  $20^\circ$  сняты изотермы сорбции паров воды на 6 почвах и Na- и Са-монтмориллонитах (М) с параллельным измерением под микроскопом набухания таблеток из этих сорбентов. Почвы почти не набухают, а М непрерывно набухает с изменением межплоскостных расстояний кристаллич. решетки, обнаруженным по рентгенограммам. Сняты изотермы сорбции дибромэтилена (I) на почвах и М, содержащих различные кол-ва сорбированной воды (РЖХим, 1957, 74898), и изотермы вытеснения предварительно сорбированного I парами воды. Во всех случаях вода вытесняет I с поверхности почв. Измерена растворимость I в воде и (методом капиллярного поднятия и применением ур-ния Гиббса) сорбция I на поверхности воды и показано, что сорбция I почвами и М вызывается как растворением I в почвенной влаге, так и адсорбцией I на поверхности раздела вода — воздух. Уд. поверхности S почв, измеренные по БЭТ ( $N_2$  при  $78^\circ K$ ) и по сорбции I, в общем согласуются, но обе гораздо меньше, чем S, определенные по изотермам сорбции  $H_2O$  (эксикаторным

методом) и другими методами, что авторы объясняют дегидратацией и компактированием органич. в-ва почвы при обезгаживании в вакууме. Растворенные в воде молекулы I неспособны проникать в решетку Са-М, что объясняется ориентацией граничных слоев воды у поверхности мицелл Са-М.

**39086. Динамическая активность адсорбентов.** Лембимов И. В., Смирнов Н. И., Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 11, 1691–1695

Обработкой полученного ранее (РЖХим, 1955, 34181, 42714) эксперим. материала по адсорбции  $C_2H_6$  на силикагеле (СГ) и активированном угле (АУ),  $C_2H_4$  и  $CCl_4$  на АУ,  $H_2O$  на СГ и алюмогеле и изобутилена из смеси с азотом на АУ авторы подтвердили положение, что при адсорбции значение статич. активности по данному в-ву полностью и однозначно характеризует систему сорбат — сорбент. На этой основе выведены критерияльные ур-ния, описывающие закономерности изменения динамич. активности (ДА) всех изученных систем в двух различных обнаруженных в работе областях связи между ДА и гидродинамическими, концентрационными и геометрич. факторами процесса адсорбции, а также найдено крит. значение комплекс критериев для точки перехода из одной области в другую. В первой области ДА не зависит от концентрации, а во второй — от геометрич. факторов; в обеих областях ДА не зависит от размеров зерен сорбента, по крайней мере, при отношениях диаметра зерна к диаметру аппарата от 0,04 до 0,16. Выведенные критерияльные ур-ния хорошо (до  $\pm 5\%$ ) описывают эксперим. данные.

**39087. Свойства жидкостей, содержащихся в капиллярах.** Часть III. Точки кипения жидкостей, адсорбированных на пористых телах. Пури, Кхання, Майер (Studies in properties of capillaryheld liquids: part III. Boiling points of liquids adsorbed on porous solids. Puri Balwant Rai, Khanna Som Nath, Myer Y. P.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, BC16, № 10, B452–B456 (англ.)

Методом, описанным в части I (РЖХим, 1957, 68520), измерены  $t$ -ры кипения  $t$  бензола, хлороформа, диоксана, ацетона и этанола, адсорбированных в порах сорбентов (С). Изменение  $t$  не зависит от С, несмотря на различие их природы и адсорбционной емкости, а зависит только от радиуса капилляров  $r$ . При высоких относительных давлениях  $x = p/p_0$  измеренные значения  $\Delta t$  хорошо согласуются с вычисленными по ф-ле:  $-\ln X = \Delta H \cdot \Delta t / R t_0$ , где  $t_0$  — нормальная  $t$ -ра кипения,  $\Delta H$  — мол. теплота испарения при  $t$ . Значение  $r$ , при котором разность между  $\Delta t$  (эксп.) и  $\Delta t$  (выч.) делается  $< 4^\circ$ , принято за критическое  $r$  (крит.), ниже которого ур-ние Кельвина неприменимо. Величина  $r$  (крит.) в 3–3,5 раза больше толщины молекулы и для разных жидкостей различна. Уд. поверхность С определялась по изотерме адсорбции воды и равна 290, 231,8 и 80,5  $\text{м}^2/\text{г}$  для силикагеля, алюмогеля и бентонита соответственно. По изотермам адсорбции паров указанных жидкостей найдено, что кол-во жидкости, образующее монослой, совпадает с кол-вом, адсорбированным при  $x$ , соответствующим  $r$  (крит.). Сделан вывод, что после заполнения монослоя начинается капиллярная конденсация, хорошо описываемая ур-нием Кельвина. Часть II, см. РЖХим, 1957, 57222.

**39088. Кислотные свойства угля и его кислородные комплексы.** Часть I. Электрометрическое и кондуктометрическое титрование щелочами. Пури, Сингх, Шарма (Acidoid behaviour of charcoal as a function of its oxygen complexes. Part I. Electro-metric and conductometric titration with alkalis. Puri Balwant Rai, Singh Gurcharan,

Sharma Lekh Raj), J. Indian Chem. Soc., 1957, 34, № 5, 357—363 (англ.)

Потенциометрическим и кондуктометрич. титрованием, а также обратным титрованием р-ра щелочи, взятого в избытке (РЖХим, 1954, 10359), исследовано взаимодействие частично окисленного с поверхности при комнатной т-ре и вакуумированного при т-рах от комнатной до 900° сахарного угля (У) с р-рами NaOH и Ba(OH)<sub>2</sub>. Определение кислотного числа (М) У всеми тремя методами привело к совпадающим величинам. С ростом т-ры откачки У М убывает от 5,50 мэкв/г (комнатная т-ра) до 0 (900°). Кривые потенциометрич. титрования У сходны с кривыми титрования р-ров CO<sub>2</sub>, а кривые кондуктометрич. титрования — с кривыми титрования слабых к-т сильными основаниями. При взаимодействии У с щелочами гидроксильные и металл. ионы удаляются из р-ра в эквивалентных кол-вах, причем металл. ионы вступают в кислородные комплексы У, вытесняя ионы H<sup>+</sup> (РЖХим, 1957, 14955). Суспензии CaCO<sub>3</sub> и BaS разлагаются при кипячении с У в кол-вах, соответствующих М. На холоду, в закрытых сосудах р-ция не идет до конца, а устанавливается равновесие, соответствующее 0,5 М для CaCO<sub>3</sub> и 0,64 М для BaS. Н. Фукс

39089. Адсорбция компонентов жидких бинарных смесей. Шан (Biner folyadékelegyek komponenseinek adszorpciójára vonatkozó észrevételek. Schay Géza), Magyar tud. akad. Kém. tud. oszt. közl., 1956, 7, № 2, 225—232 (венг.). См. РЖХим, 1957, 14958.

39090. Изучение сорбции некоторых катионов металлическим германием при помощи радиоактивных индикаторов. Кулешов И. М., Наумова А. Ф., Ж. физ. химии, 1958, 32, № 1, 62—65 (рез. англ.).

Обнаружена сорбция (С) катионов (К) Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup> в процессе травления моно- и поликристаллич. образцов металл. Ge. В 28%-ном р-ре H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> величины С этих К близки и составляют 10<sup>-6</sup>—10<sup>-5</sup> г-иона/см<sup>2</sup> поверхности Ge. Многократная обработка протравленных германиевых пластинок кипящей дистил. водой не приводит к полному освобождению металл. поверхности от сорбированных на ней К, Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>. Полное их удаление достигается взаимодействием с горячей соляной к-той уд. в. 1,1. Отмечено явление искусственно создаваемой пассивности металл. Ge по отношению к ионам Fe<sup>3+</sup>. После травления его в 28%-ном р-ре H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и промывания в кипящей дистил. воде и горячей конц. соляной к-те железо не сорбируется на поверхности металл. Ge. Резюме авторов

39091. Адсорбция ураниловых солей на твердых адсорбентах. Толмачев Ю. М., Тр. Радиов. ин-та АН СССР, 1957, 6, 55—63

Изучена адсорбция UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> из водн. р-ров на активированном угле, силикагеле, среднеазиатских и ленинградских сланцах при комнатной т-ре. На всех изученных сорбентах сорбируется только ион UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>. Адсорбция обратима на угле и силикагеле и необратима на сланцах. Адсорбционная способность сланцев возрастает в ряду: верхнесилурийские = черные кремнистые < глинистые < юрские угленосные < нижнесилурийские битуминозные диктионемовые. Содержание урана в отдельных образцах диктионемовых сланцев симбатно их сорбционной способности, что согласуется с предположением о накоплении урана в этих сланцах путем адсорбции из р-ров в соответствующий геологич. промежуток времени. В. Березкин

39092. Определение удельной поверхности методом сорбции судана R. Выроубал, Вагала (Hodnocení povrchu pevných látek metodou sorpce sudanu R. Vyroubal Cestmír, Váhala Josef), Chem. listy, 1957, 51, № 8, 1429—1434 (чешск.)

Разработан быстрый метод определения уд. поверх-

ности S порошкообразных и гранулированных сорбентов по адсорбции Г судана R (2-анизол-азо-β-нафтола) из неполярных р-рителей (толуола). Исходя из величины S, определенной по адсорбции стеариновой к-ты, авторы нашли для 52 различных катализаторов (ZnO, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, активный уголь, алюмосиликат) с S ≤ 100 м<sup>2</sup>/г, что S = Г (0,166 ± 0,013) м<sup>2</sup>/г (Г выражено в мг/г). При S > 100 м<sup>2</sup>/г метод имеет лишь ограниченное применение.

О. Knessl

39093. О процессе адсорбции. Акихата, Какаку когэ, Chem. Ind. (Japan), 1956, 7, № 12, 55-58 (японск.)

39094. Газовая хроматография. Кремер, Розелиус (Gaschromatographie. Cremer Erika, Roselius L.), Angew. Chem., 1958, 70, № 2, 42—50 (нем.; рез. англ., франц.)

Обзор. Библ. 42 назв.

39095. Распределительная хроматография на бумаге. Маланжо (Chromatographie de partage sur papier. Malangeau P.), Techn. pharm., 1956, 3, № 9 (франц.)

Обзор. Библ. 17 назв.

39096. Хроматография газов (Теоретическое уравнение и условия проведения опытов). Такэсаки, Сайсин-но бунсэки-кагаку, 1958, № 9, 100—115 (японск.)

Обзор. Библ. 15 назв.

39097. Паро-фазная хроматография. Фукуда (Hukuda Tosa o), Юки госэй кагаку кёкайси. J. Soc. Organ. Synth. Chem. Japan, 1957, 15, № 11, 577—583 (японск.)

39098. Селективность различных жидкостей, применяемых в газо-жидкостной хроматографии. Тенни (Selectivity of various liquid substrates used in gas chromatography. Tenney H. M.), Analyt. Chem., 1958, 30, № 1, 2—8 (англ.)

Исследовано разделение парафиновых, oleфиновых, ацилиновых, алицилич. и ароматич. углеводородов, первичных, вторичных и третичных спиртов, кетонов, простых и сложных эфиров, альдегидов и ацеталей методом газо-жидкостной хроматографии. В качестве стационарной фазы (СФ) применялись: конвойль-20 (смесь насыщ. углеводородов с мол. весом M ≈ 400); сквалан (I); 2-этилгексилсебацатин (II); дипропионитриллы: β,β'-окси-(III), β,β'-амино-, β,β'-тио-, конвалхлор-12 (IV) (хлорированное масло, M ≈ 326); перфтортрибутиламин (V); фторолуб-S (VI) (полимер трифторвинилхлорида); полигликоли (полипропиленгликоль, M ≈ 400 и 2000 (VIII), полиэтиленгликоль, M ≈ 450, полимер окиси стирола, M ≈ 500); триметакрезилфосфат; силиконовое масло D.C. 703; дифенилформамид; аниезон-L; детергент "Тиде"; триэтиленгликоль (VII); р-р AgNO<sub>3</sub> в VII. Колонки длиной 1 м. Носитель СФ — измельченный огнеупорный кирпич. Газ-носитель — He. Конц-ии определялись посредством катарометра. Результаты представлены в виде относительных удерживающих объемов V<sub>2</sub> по отношению к пентану. Для СФ I—VII приведены диаграммы зависимости V<sub>2</sub> от т-ры кипения для различных классов соединений. Автор называет селективной жидкостью, которая позволяет разделять соединения различных типов с одинаковой т-рой кипения, и неселективной — жидкостью, при применении которой компоненты располагаются в порядке т-ры кипения независимо от мол. структуры. Наилучшей неселективной фазой для углеводородов является I, для кислородных соединений VIII. Дипропионитриллы обладают наивысшей селективностью из всех исследованных жидкостей.

Б. Анвар

39099. Хроматография на бумаге в восходящем потоке. Митчелл (Ascending paper chromatography: a way to do it. Mitchell Lloyd C.), J. Assoc. Offic. Agric. Chemists, 1957, 40, № 4, 999—1029 (англ.)



Приведена терминология, описаны аппаратура и техника работы и указаны основные применения хроматографии на бумаге в восходящем потоке. Н. Фукс  
39100. Стандартизация адсорбента для целей хроматографического анализа. Алюшин М. Т., Зайцев В. А., Песахович Л. В., Научн. работы студ. Моск. фармацевт. ин-та, 1957, вып. 1, 119—126

39101. О применении термического фактора в газовой хроматографии. Жуховицкий А. А., Туркельтауб Н. М., Докл. АН СССР, 1957, 116, № 6, 986—989

Изменение  $t_R$  во времени и по длине слоя адсорбента дает значительные преимущества по сравнению с обычными методами проявительной и распределительной хроматографии (РХ). Одним из вариантов метода нестационарной хроматографии (РЖХим, 1958, 20818) является метод адсорбционного торможения (РЖХим, 1956, 5049). Вариант, в котором направление температурной волны противоположно направлению потока, позволяет в отличие от РХ разделять на одной колонке низкокипящие газы, предельные и неперелетные углеводороды и их изомеры. При импульсной хроматографии, т. е. при применении кратковременного нагрева (импульса) с последующим охлаждением, возможно увеличивать бесконечно длину слоя адсорбента без размывания полос компонентов. Б. Анвар

39102. Особенности сильных кислот, проявляющиеся при капиллярном анализе. Фудзита, Кагаку, 1957, 27, № 1, 36—37 (японск.)

При капиллярном анализе сильных к-т результаты зависят от равномерности фильтровальной бумаги (ФБ). При погружении конца полоски ФБ в разбавленный р-р сильной к-ты (РСК) ион  $H_3O^+$  поднимается по ФБ до определенной высоты, фиксируемой индикатором. Конц-ию РСК можно вычислить по ур-нию:  $Y = 2^{m - (1/n)x}$ , где  $Y$  — высота подъема иона  $H_3O^+$ ,  $X$  — разбавление р-ра,  $m$  и  $n$  — константы ( $n$  зависит от свойств ФБ), или определить графически по соответствующей кривой. Ким Су Ен

39103. Упрощенный метод электрофореза на бумаге. Чань Чжи-чжун, Яосюэ тунбао, 1957, 5, № 10, 447—449 (кит.)

Описываются общеизвестные принципы электрофореза на бумаге и приводятся данные о применяющейся для этой цели аппаратуре. Библ. 7 назв.

А. Петренко

39104. Успехи в области изготовления и применения ионообменных смол. Хейл (Recent advances in the preparation and uses of ion-exchange resins. Hale D. K.), Analyst, 1958, 83, № 982, 3—9 (англ.) Обзор. Библ. 86 назв.

39105. Ионообмен на глине. Огава, Фунада, Нитта (Ogawa Tsunehiko, Funada Shu, Nitta Kenzo), Нихон сию гаккайси, Bull. Soc. Salt Sci., Japan, 1956, 10, № 4, 174—177 (японск.)

39106. Об ионитах. 9. Действие анионов на равновесие  $Ca-Na$  на катионитах. Дёйель, Хутшнекер, Штутц, Фредерике (Anionenwirkung auf  $Ca-Na$ -Gleichgewichte an Kationenaustauschern. 9. Mitt. über Ionenaustauscher. Deuel H., Hutschnecker K., Stutz E., Frederiks J. C.), Helv. chim. acta, 1957, 40, № 7, 2009—2014 (нем.; рез. англ.)

Сняты кривые распределения  $Ca^{2+}$  между  $Na^+$ -формой катионита дауэкс-50 и водн. р-рами  $Ca$ -солей уксусной,  $\beta$ -индолуксусной, лимонной, этилендиаминтетрауксусной (I) и полистиролсульфоновой к-т, в зависимости от конц-ии р-ра и pH. Анионы всех перечисленных к-т обладают более или менее выраженной способностью к образованию комплексов с  $Ca^{2+}$ , что проявляется в понижении сорбируемости  $Ca^{2+}$  из

р-ров указанных солей. В щел. среде (pH 6—11) I подавляет сорбцию  $Ca^{2+}$  в значительно большей мере, чем остальные анионы, и кривая распределения  $Ca^{2+}$  между смолой и р-ром приобретает в этом случае S-образную форму, что указывает на бифункциональность анионных групп I при связывании  $Ca^{2+}$  (сообщение 7, РЖХим, 1957, 11403). Аналогичные наблюдения произведены и на пектиновой к-те, поперечно спитой формальдегидом и использованной в качестве катионита, но порядок относительной сорбируемости  $Ca^{2+}$  из р-ров с различными анионами несколько иной, чем на дауэкс-50. Осадки  $Ca$ -пектата и  $Ca$ -пектината растворяются в р-рах цитрата и I-Na и не растворяются в ацетате и  $\beta$ -индолуксусном Na. Сообщение 7 см. РЖХим, 1957, 11403.

39107. Адсорбция цинка (2+) на анионообменных смолах. I. Вторичный катионный эффект. Хорн. II. Стехиометрия и термодинамика адсорбции на дауэкс-2 при разных степенях насыщения и факторы, влияющие на скорость адсорбционного процесса. III. Адсорбция из бромидных, фторидных, цианидных, оксалатных, ацетатных, нитратных, фосфатных, сульфатных и щелочных сред; влияние перхлоратов и адсорбция из растворов в смешанных растворителях. Хорн, Холм, Мейерс (The adsorption of zinc (II) on anionexchange resin. I. The secondary cation effect. Horne R. A. II. Stoichiometry, thermodynamics, loading studies, dowex-2 absorption and factors influencing the rate of the adsorption process. III. The adsorption from bromide, fluoride, cyanide, oxalate, acetate, nitrate, phosphate, sulfate, and alkaline media; the perchlorate effect, and the adsorption from mixed solvent media. Horne R. A., Holm R. H., Meyers M. D.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 12, 1651—1655; 1655—1661; 1661—1665 (англ.)

I. В развитие наблюдений Крауса и др. (РЖХим, 1955, 54790) систематически исследовано с применением радиоактивного  $Zn^{65}$  влияние присутствующих в р-ре катионов на сорбцию следовых кол-в  $Zn$  из р-ров различных хлоридов на анионите дауэкс-I-X8. Приводятся графики зависимости коэф. распределения  $D$   $Zn$  между смолой и р-рами  $LiCl$ ,  $CaCl_2$ ,  $MgCl_2$ ,  $AlCl_3$ ,  $NaCl$ , а также  $LiCl$  в смеси с 0,5  $M$  р-рами  $HCl$  и  $HCl$  в смеси с 0,5  $M$  р-рами  $LiCl$ ,  $KCl$ ,  $CsCl$ ,  $NH_4Cl$  и солинокислого гидроксилamina. Наблюдаемые зависимости  $D$  от конц-ии указанных солей объясняются сложными взаимодействиями комплексных анионов типа  $(ZnCl_n^{2-n})$  как с катионами  $R^+$  смолы, так и с катионами металлов в р-ре, с образованием в обоих случаях ионных ассоциаций.

II. Установлено, что при адсорбции макроскопич. кол-в  $Zn$  на дауэкс-2 каждому эквиваленту сорбированного  $Zn$  сопутствует удвоенное поглощение анионитом  $Cl^-$ , что находит объяснение в схеме взаимодействия  $Cl^-$ -формы смолы ( $R$ ) с комплексными анионами:  $2RCl + ZnCl_2^{2-} = R_2ZnCl_4 + 2Cl^-$  или  $RCl + ZnCl_3^- = RZnCl_4^-$ . Показано также, что при сорбции радиоиндикаторных кол-в  $Zn$  из 2,0 и 5,0  $M$  р-ров  $LiCl$  и  $HCl$  в температурном интервале 0—49° зависимость  $lg D$  от  $1/T$  линейна, а вычисленная из этих данных энthalпия обмена отрицательна, в отличие от наблюдаемой при обмене простых ионов. Делается вывод, что первичный процесс сорбции анионного комплекса  $Zn$  сопровождается вторичным процессом ассоциации с электролитами из р-ра. В то же время, первичный процесс сорбции комплексных анионов  $Zn$  является процессом простой обменной сорбции, с вытеснением из анионита эквивалентного кол-ва  $Cl^-$ . Исследовано, кроме того, влияние степени измельчения анионита и различных конц-ий электролитов ( $LiCl$  и  $HCl$ ) и неэлектролитов (этилацетат, пиридин, этанол) в р-ре на скорость сорбции радиоиндикаторных кол-в  $Zn$ .

III. Zn сорбируется из р-ров бромидов, фторидов и оксалатов, но не сорбируется из р-ров ацетатов, нитратов, сульфатов и из щел. р-ров. Анализ кривых сорбции Zn из р-ров HBr позволяет вычислить константы образования комплексов  $ZnBr^+$ ,  $ZnBr_2$ ,  $ZnBr_3^-$  и  $ZnBr_4^{2-}$ , равные соответственно, при 25°, —1,0; 0,7; 0,5 и 0,3. Добавки аниона  $ClO_4^-$  к р-рам HCl заметно снижают сорбцию Zn из этих р-ров. При добавках неэлектролитов (этанол или ацетон) различие между сорбируемостью Zn из р-ров в LiCl и в HCl сглаживается, причем максимум адсорбции смещается в сторону меньших содержаний  $Cl^-$ , и при этом понижается. Очевидно, снижение диэлектрич. проницаемости р-ра влияет на степень ассоциации ионов.

В. Анохин

39108. Ионнообменные равновесия. I. Натрий — цинк, натрий — медь, натрий — марганец в нитратных растворах. II. Ассоциация в растворах полиметафосфата натрия, содержащих цинк, медь и марганец. Дюрфельдт, Самуэльсон (Ion exchange equilibria. I. Sodium-zinc, sodium-copper, sodium-manganese in nitrate solutions. II. A study of the association in sodium polymetaphosphate solutions containing zinc, copper, and manganese. Djurfeldt Ralph, Samuelson Olof, Acta chem. scand., 1957, 11, № 7, 1209—1215; 1216—1222 (англ.))

I. Определены равновесные соотношения конц-ий указанных катионов между водн. р-ром нитратов и сульфогенноформальдегидным катионитом вофатит KS в Na-форме. Коэф. избирательности  $K_x$ , вычисленные без учета коэф. активности  $\gamma$ , не зависят от разведения р-ра, но зависят от степени замещения X. Если принять, что обмен двухвалентных катионов Me на ионы Na определяется ур-нием Доннана — Гуттенгейма ( $2v_{Na} - v_{Me}$ ) /  $RT = \ln(K_x/n_r) + \ln(\gamma_{MeR}/\gamma_{NaR}) + \ln(\gamma_{Na}^2/\gamma_{Me})$ , где  $\pi$  — осмотич. давление,  $v$  — парц. мол. объемы смолы в соответствующей солевой форме,  $n_r$  — полная ионная конц-ия в фазе смолы в аке на 1000 г воды, то из опытов следует, что зависимость  $K_x$  от X должна быть приписана изменением отношения  $\gamma_{MeR}/\gamma_{NaR}$  (индекс R означает фазу смолы).

II. Для исследования комплексообразования полиметафосфата с указанными катионами определено их равновесное распределение между р-рами с полиметафосфатом и Na-формой катионита вофатит KS. Равновесие устанавливается медленно (4 часа), и полученные данные не зависят от порядка прибавления реагентов. Предположение, что исходный полиметафосфат Na полностью диссоциирован, приводит к противоречивым выводам, но эти противоречия можно устранить, если допустить, что не только 2-зарядные катионы, но и ионы  $Na^+$  ассоциированы с полиметафосфатом и что между всеми наличными катионами существует конкуренция за занятие мест около цепи полианиона фосфата. Равновесие ассоциации катионов с полиэлектролитом в первом приближении может быть описано эмпирич. ур-нием Ротмунда и Корнфельда ( $1 - n_{MeR}/n_{NaR}$ )<sup>2</sup> ( $n_{MeR}/n_{NaR}$ ) =  $k(n_{Na}^2/n_{Me})^p$ , где  $k$  и  $p$  — константы, изменяющиеся в пределах соответственно 0,17—0,19 и 0,42—0,54,  $n$  — молярности.

В. Анохин

39109 К. Физика и химия поверхностей раздела. Том I. Общие положения. Вольф (Physik und Chemie der Grenzflächen. Bd. 1. Die Phänomene im Allgemeinen. Wolf K. L. Berlin — Göttingen — Heidelberg, Springer, 1957, 262 S., ill., 36.— DM) (нем.)

39110 Д. Адсорбция смесей газов и паров. Беринг В. П. Автореф. дисс. докт. хим. н., Ин-т физ. химии АН СССР, М., 1957

39111 Д. Некоторые свойства поверхности полужидких бинарных смесей. Кристиан (Some surface properties of semi-ideal binary liquid mixtures. Christian Sherril D. Abstr. doct. diss., Iowa State Coll., 1956) (англ.)

См. также: Адсорбция 38657, 38755, 38793, 38794, 39347, 39873, 39874, 40209, 40627, 40672, 41079. Поверхн. натяжение 38824, 39027, 39028. Исслед. поверхностей 41176, 41177, 41182, 41183, 41188. Хроматография 39309, 39311, 39312, 39314, 39344, 39433; 14646Бх. Ионный обмен 38829, 39348, 40671. Электрофорез 39321; 14663Бх, 14664Бх. Тонкие пленки, монослой 41001, 41002.

## ХИМИЯ КОЛЛОИДОВ. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Редактор Н. А. Фукс

39112. Гидратация золей окиси алюминия. Триведи, Бак, Патани (Hydration of aluminium oxide sols. Trivedi A. K. M., Buch K. M., Patani M. J.), J. Indian Chem. Soc., 1957, 34, № 9, 683—686 (англ.)

Для определения гидратации мицелл в золях  $Al_2O_3$  использованы 2 метода: распределение ионов  $NH_4^+$  при диализе через коллоидную мембрану золей, содержащих  $NH_4Cl$ , и измерение вязкости золей. Путем использования условий доннановского равновесия между ионами  $NH_4^+$  и  $Al^{3+}$  и определения их конц-ий по обе стороны мембраны рассчитано кол-во связанной с мицеллами воды, составляющее ~26 и 38 молей на 1 моль  $Al_2O_3$ . Визкозиметрич. методом с использованием ур-ния Эйнштейна получены сходные результаты.

А. Таубман

39113. Исследование коагуляции лиофобных золей электролитами методом меченых атомов. II. Адсорбция катионов положительно заряженными коллоидными частицами. Глазман Ю. М., Стражеско Д. Н., Бисикалова Н. А., Ж. неорган. химии, 1958, 3, № 1, 115—118

При помощи метода радиоактивных индикаторов исследована адсорбция (А) различных катионов ( $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $La^{3+}$ ) при коагуляции положительно заряженных золей гидроокиси железа и йодистого серебра соответствующими электролитами ( $KCl$ ,  $RbCl$ ,  $CsCl$ ,  $AgNO_3$ ,  $CaCl_2$ ,  $La(NO_3)_3$ ). Показано, что во всех исследованных случаях А положительных ионов, заряженных одноименно с колл. частицами, весьма незначительна — она, как правило, меньше 0,5  $\mu$ моль на 1 г дисперсной фазы, и только для ионов  $Ag^+$ ,  $La^{3+}$ , обладающих, как известно, значительной специфич. адсорбируемостью, величина А достигает 1,5—3  $\mu$ моль/г. Часть I см. РЖХим, 1954, 21446.

Резюме авторов

39114. Функции рентгеновского рассеяния под малыми углами для эллипсоидов вращения и прямых круглых цилиндров. Мамон (Small-angle X-ray scattering functions for ellipsoids of revolution and right circular cylinders. Mamont A. G.), Acta crystallogr., 1957, 10, № 10, 639—642 (англ.)

Произведен численный расчет угловых распределений интенсивности рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами для беспорядочно ориентированных монодисперсных эллипсоидов вращения и прямых круглых цилиндров в коллоидном диапазоне размеров и в интервале осевых отношений от 0,1 до 10. Рассчитанные функции рассеяния представлены графически и обсуждена возможность их применения для эксперим. определения формы колл. частиц. Показано, что для всех рассмотренных вытянутых частиц дополни-



тельные максимумы, появляющиеся в области малых интенсивностей на кривых рассеяния, являются функцией экваториального радиуса частиц. Результаты расчетов сопоставлены с предельным выражением для рассеяния от очень вытянутых цилиндров при очень больших углах, и показано, что это предельное выражение является хорошим приближением для всех вытянутых цилиндров в широком диапазоне углов. Наличие добавочных максимумов продемонстрировано экспериментально в случае рассеяния от разб. р-ров вируса табачной мозаики. Рассчитанный таким образом поперечник частиц равен 82 Å, в хорошем согласии с другими данными.

С. Френкель

**39115.** Влияние жирных кислот на солилизацию спиртов в водных растворах мыл. Часть I. Бозе, Мехротра (Effect of fatty acids on the solubilization of alcohols in aqueous solution of soaps. Part I. Bose A. N., Mehrotra K. N.), Z. phys. Chem. (DDR), 1957, 206, № 5-6, 339—344 (англ.)

Исследована солилизация 1-бутанола, 3-метил-1-бутанола и 1-гексанола в водн. р-рах Na-солей миристиновой, пальмитиновой и стеариновой к-т в присутствии избытка свободных к-т и NaOH (РЖХим, 1957, 11423). Визуальные наблюдения и измерения вязкости показывают, что солибилизирующая способность р-ров мыл при введении к-т снижается и тем сильнее, чем выше их содержание в системе и чем длиннее углеводородные цепи. Избыток NaOH также снижает растворимость спиртов. Увеличение вязкости р-ров вплоть до желатинизации в некоторых из них позволяет представить характер распределения к-т и спиртов между объемом р-ра и объемом мыльных мицелл в зависимости от мол. состава системы.

А. Таубман

**39116.** Гидраты кальциевых солей некоторых жирных кислот. Солнышкин В. И., Коллоидн. ж., 1957, 19, № 6, 736—740 (рез. англ.)

Установлено, что Ca-соли стеариновой, олеиновой и рицинолевой к-т после предварительной обработки их спиртом и последующей сушки могут принимать гидратные формы:  $\text{CaSt}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaOl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaRz}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Методом насыщения сухого стеарата кальция водой в водн. кислоте (РЖХим, 1956, 3602) доказано образование гидрата мыла  $\text{CaSt}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . В ряду Ca-солей насыщ. и ненасыщ. жирных к-т с одинаковым числом углеродных атомов гидрофильность растет с числом полярных групп:  $\text{CaSt}_2 < \text{CaOl}_2 < \text{CaRz}_2$ . Кислотная группа может координировать 4 молекулы воды, а двойная связь и гидроксил — по одной. Высказано предположение о существовании дискретных расстояний и между базисными плоскостями кислотных групп мыл, благодаря которым возможно образование нескольких гидратных форм.

Резюме автора

**39117.** Некоторые свойства водных растворов катионноактивных стабилизаторов. Александрова Е. М., Керес-Мурешан Ю., Тр. Моск. хим. технол. ин-та им. Д. И. Менделеева, 1957, вып. 24, 371—375

Изучены поверхностная активность, электропроводность, структурно-механич. свойства, вязкость и высаливаемость соединений:  $[\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{NC}_5\text{H}_5]^+\text{Cl}^-$  (I),  $[\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{OCH}_2\text{NC}_5\text{H}_5]^+\text{Cl}^-$  (II),  $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CON}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]^+\text{Cl}^-$  (III),  $[\text{R}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2-\text{OCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)]^+(\text{OSO}_2\text{CH}_3)^-$  (IV), ( $n \approx 9$ ,  $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_{11}$ ) и уксуснокислой соли продукта конденсации дициандиамиды с формальдегидом (V). Поверхностная активность на границе водн. р-р — воздух для I, II и IV примерно одинакова: понижение поверхностного натяжения при конц-ии  $\sim 0,002 \text{ M}$  равно  $30 \text{ дин/см}$ ; для III вдвое меньше; V мало активен. Из измерений электропроводности найдены значения крит. конц-ии мицеллообразования, отображающие

стремление к коллоидизации, последнее выражается рядом  $\text{I} = \text{II} > \text{III} > \text{IV}$ . Исследования структурно-механич. свойств показали, что, начиная с некоторой конц-ии (крит. конц-ии структурообразования), р-ры V, IV, III и I деформируются как пластичные или вязкопластичные тела. Крит. конц-ия структурообразования III равна 0,5, IV 15 и V 25%. По высаливаемости изученные в-ва располагаются в тот же ряд, что и по стремлению к коллоидизации. И. Гуревич

**39118.** Полимерные электролиты. Бреслер С. Е. В сб.: Успехи химии и технологии полимеров. 2. М., Госхимиздат, 1957, 110—145

Обзор. Библ. 20 назв.

Ю. Липатов

**39119.** Взаимодействие монтмориллонитовых глин с полиэлектролитами. Пактер (Interaction of montmorillonite clays with polyelectrolyte. Packter A.), Soil Sci., 1957, 83, № 5, 335—343 (англ.)

При взаимодействии несольватированных частиц монтмориллонита (I) с 2—3%-ной карбоксиметилцеллюлозой (II), за счет электростатич. связывания между отрицательными карбоксильными ионами II и положительно заряженными ребрами пластинчатых частиц I, образуется комплекс I-II, в котором пластинки I ориентированы ребром к ребру вдоль цепочек II. Поэтому результирующая суспензия содержит весьма асимметричные частицы, что приводит к высоким значениям относительной вязкости и предельного сопротивления сдвигу. Добавление NaCl, обычно приводящее к коагуляции или флокуляции суспензий I, в данном случае не вызывает заметного увеличения вязкости, потому, что увеличение асимметрии за счет продольной агрегации частиц I-II уравнивается уменьшением асимметрии отдельных частиц в результате сокращения цепочек II под действием NaCl (обычный эффект солей на полиэлектролиты).

С. Френкель

**39120.** Исследование гиалуроната цетилапиридиния в метанольных растворах. Лаурент (A study of cetylpyridinium hyaluronate in methanol solution. Laurent Torvard C.), Arkiv kemi, 1957, 11, № 6, 497—501 (англ.)

При взаимодействии ионов цетилапиридиния (I) с карбоксильными группами гиалуроновой к-ты образуется соединение (II), растворимое в спиртах. Исследовались рассеяние света (по Цимму) и характеристич. вязкость р-ров II в метаноле. За счет присоединения ионов I мол. вес исходного гиалуроната Na возрастает с  $3 \cdot 10$  до  $5,4 \cdot 10^6$ . Напротив, радиус вращения R равен для исходного гиалуроната в воде 2000 Å, а для I в метаноле — 1200 Å. Это сокращение мол. размеров обусловлено устранением стабилизирующего эффекта зарядов и взаимодействия с  $\text{H}_2\text{O}$ . Приведенная вязкость II резко возрастает с конц-ией, указывая на агрегацию. Регенерированный из II гиалуронат Na имеет тот же мол. вес, что исходный, но несколько меньший R (1800 Å) — очевидно, за счет разрыва каких-либо слабых внутримолекулярных связей, приведшего к увеличению гибкости цепочек.

С. Френкель

**39121.** Коллоидные растворы — гели. Птак (Solutions colloïdales — gélées. Pтак M.), Bull. Union physiciens, 1957, 52, № 437, 160—193 (франц.)

Обзор. Библ. 8 назв.

**39122.** Изменение физико-химических свойств агаровых студней в присутствии спиртовых добавок. Сообщение 2. Руди В. П., Морозов А. А., Уч. зап. Черновицк. ун-та, 1956, 21, 3—10 (русс.)

Вызванное малыми добавками одноатомных предельных спиртов ( $\text{C}_1-\text{C}_5$ ) повышение гидратации макромолекул агара (I) (сообщение 1, РЖХим, 1956, 18969) приводит к удлинению макромолекул. Влияние добавок тем значительнее, чем меньше длина угле-

выражается в водородной цепи спирта. Определен средний мол. вес нефракционированного I и его труднорастворимой фракции в воде. Исходные данные из хим. анализа авена макромолекулы I, предложенной Джонсом и Питом, степень полимеризации I.

По резюме авторов  
39123. Исследования по реологии суспензий. Сообщение 5. Обобщенное число Рейнольдса. Юса (Yusa Mitsuo), Тохоку кодзан, J. Tohoku Mining Soc., 1957, 4, № 1, 26—32 (японск.; рез. англ.)

Методом анализа размерностей выведено следующее обобщенное выражение для числа Рейнольдса:  $Re = 80^{2-1/n} D^{1/n} \rho (1-a)^{1+1/n} \{ (n+1)(n+2) + 2a(1+n+a) \}^{1/n} \times \{ 2(n+1)(n+2)(n+3)\eta \}^{-1/n}$ , где  $U$  — средняя скорость течения,  $D$  — диаметр трубы,  $\rho$  — плотность и  $\eta$  — обобщенная вязкость системы,  $a = \tau_y / \tau_w$ ,  $\tau_y$  — предельное напряжение сдвига,  $\tau_w$  — напряжение сдвига у стенок трубы,  $n$  — константа. Для бингамовских пластич. жидкостей следует положить в этом уравнении  $n = 1$ , для псевдопластич. жидкостей  $a = 0$ , для ньютоновских жидкостей  $a = 0$ ,  $n = 1$ .

По резюме автора  
39124. Измерение удельной поверхности и кроющей способности порошков графита. Маратхе, Джоглекар (Measurement of the specific surface and covering capacity of graphite powders. Marathe B. R., Joglekar G. D.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, A16, № 1, 23—28 (англ.)

Разработан метод определения кроющей способности порошков графита (I), основанный на измерении кол-ва порошка, достаточного для покрытия цилиндрическим слоем поверхности воды в стеклянной кювете. Промежутки между частицами не превышают 15—20% общей поверхности, и ошибка, вызываемая ими, компенсируется некоторым перекрытием частиц. Средняя толщина частиц  $T$  (в  $\mu$ ) может быть рассчитана по ф-ле  $T = 10^4 / q_s$ , где  $q$  — плотность I ( $2.2 \text{ г/см}^3$ ),  $s$  — кроющая способность в  $\text{см}^2/\text{г}$ . Для определения уд. поверхности  $S$  находят, с помощью микроскопа, средний диаметр частиц  $d$  и рассчитывают по ф-ле  $S = 2c + 4/qd$ . Определены величины  $s$  и  $S$  и измерены (микроскопич. методом) средние значения длины  $L$ , ширины  $W$  и толщины  $T$  частиц порошков разных фракций I из цейлонских, мадагаскарских и двух индийских месторождений. Отношения  $L/W$ ,  $W/T$  и  $(L/W)/(W/T)$ , являющиеся важными характеристиками порошка I, как сырья для изготовления тиглей и других изделий, зависят от месторождения I и степени измельчения.

И. Слоним  
39125. Флоккуляция, оседание и фильтрация фосфатных шламов. V. Зависимость оптимальной скорости фильтрации от содержания твердого вещества в шламах и от их удельной поверхности. Ламер, Смелли, Ли Пуи-Кум (Flocculation, sub-

sidence, and filtration of phosphate slimes. V. The optimum filtration rate as a function of solid content and specific area. LaMer Victor K., Smellie Robert H., Jr., Lee Pui-Kum), J. Colloid Sci., 1957, 12 № 6, 566—574 (англ.)

Измерена скорость фильтрации фосфатных шламов (Ш) в присутствии ряда флоккулирующих агентов (ФА) при различном содержании твердого в-ва в Ш и различной уд. поверхности частиц Ш. Скорость фильтрации при прочих равных условиях максимальна при некоторой оптимальной концентрации ФА  $P_m$  (часть IV, РЖХим, 1958, 4039). Показано, что при разбавлении Ш  $P_m$  меняется линейно с  $W^2$ . Для ряда Ш, полученных фракционированием суспензий  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  и имеющих одинаковое содержание твердого в-ва,  $P_m$  пропорциональна  $S^2$ . Найденные закономерности позволяют подойти к изучению влияния хим. природы поверхности частиц Ш на их взаимодействие с ФА.

И. Слоним  
39126. О гомогенности исследуемого материала, необходимой при изучении микроскопических частиц. Иваса, Когава, Дэнси кэмбикэ, Electron Microscopy, 1956, 5, № 1, 50—51. Дискус. 58 (японск.)

39127. Теоретические исследования процесса флотации. Богданов О. С. (Theoretische Untersuchungen des Flotationsprozesses. Bogdanow O. S.), Freiburger Forschungsh., 1957, A, № 59, 45—74 (нем.) Обзор советских работ по теории флотации.

39128. О процессе образования агрегатов из пузырьков и частиц твердых тел, изложенном в книге В. И. Классена «Введение в теорию флотации». Дискуссия. Волкова З. В., Коллоид. ж., 1956, 18, № 1, 120—121

39129. К теории испарения мелких капелек. Фукс Н. А., Ж. техн. физ., 1958, 28, № 1, 159—162

Выведено выражение для скорости испарения в газовой среде капелек с радиусом  $r$ , соизмеримым со средней длиной свободного пути молекул пара  $\lambda$ . Это выражение в отличие от ф-л, предложенных другими авторами, применимо при любой величине отношения  $\lambda/r$  и несколько лучше согласуется с эксперим. данными.

Резюме автора

39130 Д. Физико-химические основы пылеулавливающего действия смачивателей. Никитина С. А. Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т физ. химии АН СССР, М., 1958

См. также раздел Химия высокомолекулярных соединений и рефераты: Эмульсии 40555. Аэрозоли 40119, 40835, 40836, 40857, 40858, 40862, 40875. Вязкость 40969, 41042. Коллоиды 41030. Эмульгирование, диспергирование 41171. Мыло 41173, 41179.

## НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Редактор А. Б. Нейдинг

39131. Принципы классификации химических соединений, в том числе минералов. Боккий Г. Б., Геохимия, 1956, № 6, 73—83

Предложена классификация хим. соединений на основе периодической системы элементов в ее развернутой форме.

А. Чемоданов

39132. К химии наиболее редких элементов. I. Выделение скандия из остатков после обработки вольфрамовых руд. Петру, Гаек, Прохазка, Вит (Beiträge zur Chemie der selteneren Elemente. I. Iso-

lierung des Scandiums aus Rückständen nach Verarbeitung von Wolframerzen. Petrů F., Hájek B., Procházka V., Vít J.), Сб. чехосл. хим. работ, 1957, 22, № 5, 1534—1540 (нем.; рез. русск.)

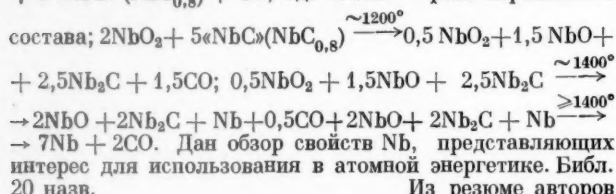
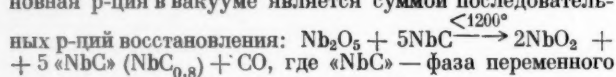
См. РЖХим, 1957, 50969.

39133. Получение пластичного ниобия. Колчин О. П., Сумарокова Н. В., Чувелева Н. П., Атомная энергия, 1957, 3, № 12, 515—524

Описано получение порошка с 98,9—99,2% Nb восстановлением  $\text{K}_2\text{NbF}_7$  натрием и получение пластичного



Nb спеканием в вакууме штабиков, спрессованных из этого порошка. Дано краткое описание режимов получения пластичного Nb карботермич. методом. Исследованием фазового состава продуктов неполного восстановления смеси  $Nb_2O_5$  и карбида Nb установлено, что основная р-ция в вакууме является суммой последователь-



Из резюме авторов

### 39134. Протактиний и близкие к нему элементы.

Маддок (Protactinium and neighbouring elements. Maddock A. G.), *Experientia*, 1957, Suppl. № 7, 213—226 (англ.)

Обзор. Библ. 25 назв.

В. Ш.

### 39135. Новое в исследовании актиноидов. Сиборг

(Recent research on the actinide elements. Seaborg Glenn T.), *Experientia*, 1957, Suppl. № 7, 63—86 (англ.)

Обзор.

В. Ш.

39136. Об образовании пирофосфита натрия ( $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_5$ ) путем пиролизического окисления вторичного фосфита натрия ( $\text{Na}_2\text{HPO}_3$ ) йодом. Колитовская (Über die Bildung von Natriumpyrophosphit ( $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_5$ ) auf dem Wege der pyrolytischen Oxydation des sekundären Natriumphosphits ( $\text{Na}_2\text{HPO}_3$ ) durch Jod. Kolitowska J. H.), *Bull. Acad. polon. sci.*, 1957, cl. 3, 5, № 8, 827—833 (нем.; рез. русск.)

При нагревании в запаянной трубке при  $180^\circ$  безводн.  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_5$  с порошком йода, кол-во которого достаточно для перевода P(3+) в P(4+), в течение 1—2 час.  $\text{J}_2$  количественно восстанавливается до NaJ и может быть экстрагирован из продукта р-ции этанолом. Продукт легко растворяется в воде, образуя р-р с pH 5—6. Анализ осадка, выпадающего при прибавлении к р-ру  $\text{BaCl}_2$ , и остающегося фильтрата показывает, что в результате получается смесь соединений P(3+) и P(5+). Суммарное ур-ние р-ции  $4\text{Na}_2\text{HP}(3+)\text{O}_3 + 2\text{J}_2 \rightarrow 4\text{NaJ} + \text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2(3+)\text{O}_5 + \text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2(5+)\text{O}_7$ . Выход пирофосфита ~ 40%. Одновременно с  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  образуется некоторое кол-во трифосфата.

И. Слоним

39137. Выделение нитратов кальция и магния охлаждением азотнокислотной вытяжки фосфоритов Каратау. Набиев М. Н., Шакиров Ю. И., УзССР Фанлар Акад. ахбороти. Химия фанлари сер., Изв. АН УзССР, Сер. хим. н., 1957, № 4, 19—23 (рез. узб.)

39138. О получении и составе оксихлорида меди. Макаронч, Рот (Asupra obținerii și compoziției oxichlorurii de cupru. Macarovic Const. G., Roth H.), *Studii și cercetări chim. Acad. RPR Fil. Cluj*, 1957, 8, № 1—2, 47—57 (рум.; рез. русск., франц.)

Оксихлорид меди  $3\text{CuO} \cdot \text{CuCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  получен окислением воздухом р-ра солей Cu в присутствии металлич. Cu или действием  $\text{CaCO}_3$  на р-р  $\text{CuCl}_2$  или смесь  $\text{CuSO}_4$  и NaCl.

В. Ш.

39139. Кремний для транзисторов. I. Получение сверхчистого тетраоксида, кремния. Рубин, Мотс, Уэйнер (Transistor-grade silicon. I. The preparation of ultrapure silicon tetraoxide. Rubin Bernard, Moates Guy H., Weiner Joseph R.), *J. Electrochem. Soc.*, 1957, 104, № 11, 656—660 (англ.)

С целью производства особо чистого Si для полупроводниковых приборов разработан способ получения сверхчистого  $\text{SiJ}_4$ . Исходный кремний содержит примеси (в ч. на 1 млн.): Al 6900, As 150, B 60, Ca 7000, Co 7, Cr 250, Cu 300, Fe 6700, Ga < 10, In 3, K < 10, Li 2,5, Mg 120, Mn 350, Na 18, Ni 80, P 80, Ta 440, Ti 1300, Tl 5, V 60, Zr 250. Пропуская ток паров перегнанного  $\text{J}_2$  через трубку с размельченным кремнием при  $810^\circ$ , получают с выходом 95%, сырой  $\text{SiJ}_4$ . Желательно вести синтез  $\text{SiJ}_4$  в кварцевом приборе. Кристаллизуют  $\text{SiJ}_4$  из очищ. толуола. Растворимость  $\text{SiJ}_4$  в толуоле равна 10,3 вес. % при  $110^\circ$  и 3,2 вес. % при  $20^\circ$ , что позволяет получить выход 82% в 1 стадии. Перекристаллизованный  $\text{SiJ}_4$  очищают затем вакуумной в вакууме при  $100^\circ$ . Во избежание гидролиза все работы с  $\text{SiJ}_4$  ведут в атмосфере сухого воздуха. Сублимированный  $\text{SiJ}_4$  содержит лишь примеси (в ч. на 1 млн.): Al 0,2, Cu 2,7, Fe 0,6, Mg 0,1, Mn 0,1, Ti 1,3. Содержание Ag, As, Au, B, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Ga, Hg, In, K, Li, Mo, Na, Ni, P, Pb, Sb, Sn, V, Zn, Zr меньше пределов чувствительности спектрографич. анализа. Дальнейшая очистка  $\text{SiJ}_4$  может быть осуществлена зонной плавкой. Определены значения эффективных коэф. распределения K примесей. Для B  $K = 0,16 \pm 0,07$ , Al  $0,70 \pm 0,35$ , Na  $0,10$ , Mg  $0,16 \pm 0,01$ , Cu  $0,64 \pm 0,17$ , Fe  $0,15 \pm 0,08$ , Ti  $0,91 \pm 0,08$ , Mn  $0,08 \pm 0,04$ ,  $\text{BJ}_3$   $0,42 \pm 0,22$ . Так как все  $K < 1$ , то примеси скапливаются в том конце образца, куда движется зона. 60-кратным прохождением зоны плавления можно, исходя из сублимированного  $\text{SiJ}_4$ , получить препарат с содержанием примесей  $\leq 1$  ч. на 1 млрд.

И. Слоним

39140. Получение дихлорида титана. Эрали, Хейн, Кюль (Über die Darstellung von Titandichlorid. Ehrlich Paul, Hein Hans Jürgen, Kühn Hubert), *Z. anorgan. und allgem. Chem.*, 1957, 292, № 1—3, 139—145 (нем.)

Термодинамически вычисленная т-ра кипения  $\text{TiCl}_4$  (I) равна  $1500 \pm 40^\circ$ . Чистый I получается нагреванием Ti-опилок в токе пара  $\text{TiCl}_4$  при  $1050^\circ$ ; описаны детали аппаратуры для получения I в кол-ве нескольких сот граммов.

И. Рыхс

39141. О соединениях, содержащих азот и серу. I.

О превращении амидосульфоновой кислоты при плавлении и о новом методе получения сульфонида. Кубик, Ванек (Über Stickstoff-Schwefelverbindungen. I. Über die beim Schmelzen von Amidosulfonsäure eintretende Veränderung und ein neues Verfahren der Sulfamid Darstellung. Kubík J., Wanek W.), *Сб. чехосл. хим. работ*, 1957, 22, № 5, 1446—1451 (нем.; рез. русск.)

См. РЖХим, 1956, 25376.

39142. О гидроокиси трехвалентного ванадия. Конопик, Неккель (Über Vanadium (III)-hydroxid. Konopik N., Neckel A.), *Monatsh. Chem.*, 1957, 88, № 5, 917—924 (нем.)

При восстановлении р-ров  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  на Hg-катоде с большой поверхностью без доступа  $\text{O}_2$  образуется кристаллич. легко окисляющаяся гидроокись V(3+) бронзового цвета.

Резюме авторов

39143. О тетрамерном тиониламиде. Флук, Бекке-Гёринг (Über ein tetrameres Thionylimid. Fluck Ekkehard, Becke-Goehring Margot), *Z. anorgan. und allgem. Chem.*, 1957, 292, № 4, 229—231 (нем.)

При нагревании смеси 20%  $\text{S}_4(\text{NH})_4$  (I) с 80% порошка серы в широкогорлой колбе до  $120^\circ$  происходит экзотермич. р-ция и на стенках колбы образуется оранжево-красный осадок  $[\text{OSNH}]_4$  (II). II хорошо растворим в метаноле и ацетоне, что можно использовать для очистки; следует лишь испарять р-ритель в вакууме при т-ре ниже  $-20^\circ$ . Выход II после очистки

~ 10%. При повышении т-ры II полимеризуется и темнеет. Приведены ИК- и УФ-спектры II и порошкограмма II, отличающаяся от порошкограммы I и  $\text{Si}_4\text{N}_4$ . В ИК-спектре II имеются полосы NH ( $3250$  и  $1635 \text{ см}^{-1}$ ) и  $\text{S}=\text{O}$  ( $1018 \text{ см}^{-1}$ ). В II, так же как и в I, имеется 8-членный цикл; для II предложена структура  $\text{NH}-\text{S}(\text{O})-\text{NH}-\text{S}(\text{O})-\text{NH}-\text{S}(\text{O})-\text{NH}-\text{S}(\text{O})$ .

И. Слоним

39144. Получение и свойства хлорангидрида селеновой кислоты  $\text{SeO}_2\text{F}_2$ . Энгельбрехт, Штольц (Darstellung und Eigenschaften des Selen-dioxydifluorides,  $\text{SeO}_2\text{F}_2$ . Engelbrecht Alfred, Stoll Bernhard, Z. anorgan. und allgem. Chem., 1957, 292, № 1-3, 20-24 (нем.)

При нагревании  $\text{BaSeO}_4$  с избытком  $\text{HSO}_3\text{F}$  улетучиваются  $\text{SeO}_2\text{F}_2$  (I) и еще одно, более летучее и легче реагирующее с Hg, соединение Se, вероятно, содержащее Se в низшей степени окисления. Свойства I: мол. в.  $148,96$ , т. пл.  $-99,5 \pm 1^\circ$ , т. кип.  $-8,4 \pm 0,5^\circ$ , давление насыщ. пара (от  $-97$  до  $-5^\circ$ )  $\lg p_{(\text{мм})} = 8,474 - 1480,6/T$ ,  $\Delta H$  испарения  $6772 \text{ кал/моль}$ ,  $\Delta S$  испарения  $25,6$  энтр. ед., плотность жидкого I  $\rho = 3,0639 - 1,304 \cdot 10^{-3}T + 6,226 \cdot 10^{-6}T^2$  (от  $-98$  до  $15^\circ$ ). I количественно разлагается щелочами до  $\text{SeO}_3^{2-}$  и  $\text{F}^-$ , быстро реагирует со смазкой и красками и с силиконовыми маслами, а также с нагретой Hg (образуется  $\text{SeOF}_2$ ). При смешении I и газообразного  $\text{NH}_3$  происходит самовозгорание смеси и образуется красный Se; в  $\text{CCl}_4$  при  $0^\circ$  из I и  $\text{NH}_3$  образуется смесь  $\text{NH}_4\text{F}$  и, вероятно, Se-аналога сульфамида. К действию I устойчивы Fe, Cu, латунь, и, при комнатной т-ре, сухое стекло и смазка «Fluorolube». I хорошо растворим в  $\text{HSO}_3\text{F}$ . Резкое различие хим. активности I и  $\text{SO}_2\text{F}_2$  объяснено координационной ненасыщенностью Se в I.

И. Рысс

39145. Об оксихлориде трехвалентного урана. Щукарев С. А., Ефимов А. И., Ж. неорг. химии, 1957, 2, № 10, 2304-2306

В остатке после перегонки  $\text{UCl}_3$ , загрязненного примесью  $\text{UO}_2$ , и оксихлоридов (до 10% примесей) обнаружены темно-красные прозрачные кристаллы оксихлорида  $\text{UOCl}$  (I). Оптимальные условия образования I: т-ра  $1000^\circ$ , время 15 мин., давл.  $10^{-4} - 10^{-5} \text{ мм рт. ст.}$  Для отделения I от примесей взбалтывают растертый остаток в воде, при этом тяжелые кристаллы оксихлорида быстро оседают на дно. Контроль чистоты производился с помощью УФ-микроскопа. Ошиц. I представляет собой красно-коричневое в-во с металлическ. блеском; не растворяется в воде, спирте, ацетоне,  $\text{CCl}_4$ . В разб. к-тах I растворяется на холоду с выделением  $\text{H}_2$ . Порошкограмма I соответствует тетрагональной сингонии,  $a$  4,00,  $c$  6,85 Å,  $q$  (рент.) 8,76,  $z = 2$ . Образование I при вакуум-перегонке загрязненного  $\text{UCl}_3$  авторы объясняют гидролизом за счет поглощенной влаги и наличием кислородсодержащих примесей.

И. Слоним

39146. О полифосфатах натрия. Булле, Морен (Sur les polyphosphates de sodium. Boullé André, Morin Claudine, C. r. Acad. sci., 1957, 245, № 22, 1928-1931 (франц.)

Для получения  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 1,4\text{H}_2\text{O}$  (I) навеску  $\text{Na}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  растворяют в 1 н. HCl, добавляют спирт, выкристаллизовывают осадок при низкой т-ре и выделенные кристаллы высушивают на холоду в вакууме. По данным термографич. исследования, I при  $140-165^\circ$  теряет 0,9 моля воды. В этих условиях образуется  $\beta$ -модификация  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_7$  (II). Кроме того, II можно получить из полифосфорных к-т, образующихся при нагревании  $\text{H}_3\text{PO}_4$  в вакууме до  $200-300^\circ$ . Эти к-ты растворяют при  $0^\circ$ , нейтрализуют, приливают спирт и полученные маслянистые продукты высуши-

вают в вакууме при низкой т-ре. Полученный II содержит следы орто- и трифосфата. Наряду с кристаллич. II образуются более высококонденсированные аморфные полифосфаты, которые после высушивания на холоду в вакууме удерживают ~ 8% воды. При нагревании до  $150^\circ$  эта вода отщепляется с превращением полифосфатов в II.  $\alpha\text{-Na}_2\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_7$  получают нейтр-цией  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , образующейся при взаимодействии стехиометрич. кол-в  $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$  и HCl. Из полученного нейтр. р-ра  $\alpha\text{-Na}_2\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_7$  осаждают добавлением спирта. Дегидратацией I при  $250-300^\circ$  можно получить соль Мадрелля.

Н. Полянский

39147. Получение полиметафосфатов и полифосфатов натрия. Данкевич (Otrzymywanie polimetafosforanów i polifosforanów sodowych. Dankiewicz M., Przem. chem., 1957, 13, № 10, 599-602 (польск.; рез. русск., англ.)

Получены полиметафосфаты и полифосфаты Na и исследованы их водосмягчающие свойства. Изучено влияние примесей на изменение степени гигроскопичности.

Из резюме авторов

39148. Новые направления развития химии бора. Виберг (Neuere Entwicklungslinien der Borchemie. Wiberg Egon, Experientia, 1957, Suppl. № 7, 183-212 (нем.)

Обзор. Библ. 44 назв.

В. Ш.

39149. Химия бора, история, геохимия, заводы, атомный реактор. Мута (Muto Satoru), Кагаку-но рёйки, J. Japan. Chem., 1957, 11, № 8, 562-567 (японск.)

39150. О ферроцианидах таллия. IV. Смешанные ферроцианиды таллия с лантаном и церием. Танакаев И. В., Глушкова М. А., Ж. неорг. химии, 1957, 2, № 10, 2475-2482

Исследовано взаимодействие в системе из ионов  $\text{Ti}^+$ ,  $\text{La}^{3+}$  ( $\text{Ce}^{3+}$ ) и  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  с применением методов растворимости, измерения э.д.с. и определения кажущегося объема образующихся осадков. С помощью указанных методов в системах  $\text{TiNO}_3-\text{M}(\text{NO}_3)_3-\text{Li}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , где  $\text{M}=\text{La}$ ,  $\text{Ce}$ , установлено образование одного только смешанного ферроцианида (СФ) состава  $\text{TiM}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , кристаллизующегося в случае La с 4, в случае Ce — с 3 молекулами воды. Простые ферроцианиды даже в присутствии избытка ионов  $\text{La}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{3+}$  не образуются. По данным прямых определений растворимость СФ La в воде при  $25^\circ$  составляет  $2,1 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$  и значительно уступает растворимости того же осадка при стехиометрич. соотношении компонентов; этот факт авторы относят за счет солевого эффекта. Растворимость СФ Ce определяют не удалось из-за коллоидообразования. По предположению авторов, он менее растворим, чем аналогичный СФ La. СФ Ti с La и Ce менее растворимы, чем аналогичные соединения с щел. металлами. Однако Ti по способности образовывать СФ с La и Ce проявляет большое сходство с щел. металлами. Часть III см. РЖХим, 1957, 63276.

Н. Полянский

39151. Реакции тиоэфиров кремневой кислоты. Шмейссер, Мюллер (Reaktionen der Kieselsäure-thioester. Schmeisser M., Müller Hans), Angew. Chem., 1957, 69, № 24, 781-782 (нем.)

Тиоэфиры кремневой к-ты  $\text{Si}(\text{SR})_4$ , где  $\text{R}=\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$  (I) или  $\text{C}_6\text{H}_5$ , получены р-цией  $\text{SiCl}_4$  и меркаптидов Pb. Меняя отношения реагентов, удалось получить  $\text{Cl}_3\text{Si}(\text{SC}_2\text{H}_5)$  (II),  $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$  (III) и  $\text{ClSi}(\text{SC}_2\text{H}_5)_3$  (IV), т-ра кипения их при 0,1 мм рт. ст. соответственно равна 31, 76 и  $97^\circ$ . II—IV образуются и при р-ции I с  $\text{SiCl}_4$ . Р-циями II—IV с  $\text{LiAlH}_4$  получены  $\text{H}_3\text{SiSC}_2\text{H}_5$  (т. кип.  $15-20^\circ$ ),  $\text{H}_2\text{Si}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$  (т. кип.  $38-40^\circ/0,1 \text{ мм}$ ) и  $\text{HSi}(\text{SC}_2\text{H}_5)_3$ . Аналогичным методом (из  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiCl}_4$ -п) получены  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiSC}_2\text{H}_5$  (V),  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$  (VI) и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{SC}_2\text{H}_5)_3$ , т-ры ки-



нения которых при 0,1 мм рт. ст. соответственно равны 56—58, 81—82 и 115°. Все соединения отщепляют при нагревании  $\text{SR}_2$  и превращаются в  $\text{SiS}_2$ . В ряде случаев выделены промежуточные продукты: при пропускании V через нагретую до 300° трубку выделен  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  (VII); из VI при 350° образуется  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si} = (\text{S})_2 = \text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  (VIII); при более высоких т-рах VII и VIII разлагаются на  $\text{SiS}_2$  и  $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ . III отщепляет  $\text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  при 250°, образуя разлагающийся далее  $\text{Cl}_2\text{Si} = (\text{S})_2 = \text{SiCl}_2$ . При нагревании I промежуточного образуется  $(\text{RS})_2\text{Si} = (\text{S})_2 = \text{Si}(\text{RS})_2(\text{R} - \text{C}_2\text{H}_5)$ , т. кип. 296°/0,1 мм, являющийся жервым членом ряда  $\text{Si}_n\text{S}_{2n+2}\text{R}_4$ ; выделен растворимый в  $\text{C}_6\text{H}_6$  продукт с  $n = 22$ . И. Рысс

39152. Строение и свойства конденсированных фосфатов. XII. Теория реорганизации и некоторые приложения. Паркс, Ван-Уэйзер (Structure and properties of the condensed phosphates. XII. Reorganization theory and some applications. Parks J. R., Wazer J. R., van, J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 18, 4890—4897 (англ.))

Рассматривается макроструктура аморфных полифосфатов (стекол), находящихся в состоянии равновесия по отношению к возможным реорганизациям пространственной аморфной сетки. Реорганизация описывается количественно в терминах равновесия между различными структурными единицами (ветвления, середины и концы цепочек), а также между этими единицами, с одной стороны, и ортофосфатом и неперореагировавшими  $\text{M}_2\text{O}$  — с другой (M — любой катион или органич. радикал в фосфате, который изображается ф-лой  $x\text{M}_2\text{O} \cdot y\text{P}_2\text{O}_5$ ). Изменение относительных содержаний этих структурных единиц с мол. отношением  $\text{M}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5$  обсуждается в связи со степенью ионизации групп M в системе  $\text{M}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5$ . На основе статистики рассмотрены возможные мол. структуры. С помощью теории информации выведена функция распределения структурных элементов (по длине и разветвленности), пригодная для жестких палочек (полиэлектролитов). Эта функция распределения сравнивается с функцией распределения Флори для полифункциональных поликонденсированных систем с гибкими цепочками. Показано, что обе функции распределения приложимы лишь для тех отношений  $\text{M}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5$ , при которых число разветвлений исчезающе мало. Предложенные принципы расчета приложимы к любым системам, состоящим из реорганизующихся мол. структур, от неионизируемых неполярных молекул до нацело ионизируемых полиэлектролитов. Авторы полагают, что реорганизующиеся конденсированные системы могут очень часто встречаться в неорганич. химии — в тех случаях, когда хим. связи по меньшей мере столь же лабильны, как связи  $\text{C} - \text{O} - \text{C}$  в полиэфирах. В частности, системы типа гидрата окиси железа и все силикатные и иные неорганич. стекла должны быть в состоянии реорганизационного равновесия. Часть XI см. РЖХим, 1958, 31969. С. Френкель

39153. Свойства вольфрамовых кислот и их аммонийных солей. Накао, Курихара (Nakao T., Kurihara I., Сумитомо дэнки, Sumitomo Electr. Rev., 1957, № 66, 34—47 (японск.; рез. англ.))

Изучены методы получения и свойства вольфрамовых к-т и их  $\text{NH}_4$ -солей как исходных материалов для получения W-порошка. Крупнозернистый W-порошок получают из  $\text{NH}_4$ -солей, тогда как из к-т получают относительно тонкие порошки. Вольфрамовая к-та, полученная из р-ров вольфрамата  $\text{NH}_4$  нейтр-цией неорганич. к-той, имеет различную кристаллич. структуру в зависимости от условий нейтр-ции. Кристаллы по-разному относятся к нагреванию.

Из резюме авторов

39154. Изучение основных солей и гидроокисей металлов. Сообщение I. Аксельруд Н. В., Смаваковский В. Б., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 12, 2709—2715

Для изучения основных солей и гидроокисей предложен потенциометрич. метод, заключающийся в измерении равновесной активности всех трех ионов, образующих осадок соли, построении эпюра ортогональных проекций эксперим. точек и нахождения из него состава осадка. Произведение активностей рассчитывают, исходя из состава осадка и эксперим. данных о равновесных активностях. Метод позволяет изучать основные соли и гидроокиси не только в разб., но и в конц. р-рах и в присутствии посторонних солей с тем же анионом. Резюме авторов

39155. Исследование комплексных хлоридов серебра. I. Исследование растворов хлорида калия. Шато, Эрвье (Contribution à l'étude des complexes argenti-chlorures. I.— Étude des solutions de chlorure de potassium. Chateau Henri, Hervier Benadette, J. chim. phys. et phys.—chim. biol., 1957, 54, № 9, 637—642 (франц.))

Растворимость  $\text{AgCl}$  в р-рах  $\text{KCl}$  при 25° обусловлена образованием комплексов  $\text{AgCl}_2^-$  и  $\text{AgCl}_3^{2-}$ , константы диссоциации которых соответственно равны  $5,80 \cdot 10^{-6}$  и  $7,31 \cdot 10^{-7}$ . При конц-ии  $\text{KCl}$  0,1—0,5 M преимущественно образуется  $\text{AgCl}_2^-$ ; при конц-ии  $\text{KCl} > 1,5$  M преобладает  $\text{AgCl}_3^{2-}$ ; при конц-ии  $\text{KCl}$  0,5—1,5 M сосуществуют оба комплекса.

Резюме авторов

39156. Роданидные комплексы ртути. Голуб А. М., Цицурин Т. И. (Роданидні комплекси ртуті. Голуб А. М., Цицурин Т. І.), Наук. зап. Київськ. ун-т, 1957, 16, № 15, 101—107 (укр.; рез. русск.)

Изучена оптич. плотность изомольных серий 0,001 M р-ров  $\text{KCNS}$  и  $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$  при 320 и 330 мμ. Кривая характеризуется максимумом при отношении  $\text{Hg} : \text{CNS} = 1 : 4$ , что подтверждает состав соответствующего комплексного иона. Измерен потенциал  $\text{Hg}$ -электрода (при постоянной ионной силе) в р-ре с общей конц-ией  $[\text{Hg}^{2+}]$ , равной  $10^{-2}$  M, и переменной конц-ией  $\text{KCNS}$  от ~0,4 до ~1,8 M; т-ра 20°. Составлена зависимость  $\lg\{[\text{Hg}(\text{CNS})_n]/[\text{Hg}^{2+}]\}$  от  $\lg[\text{KCNS}]$ . По тангенсу угла наклона кривой сделан вывод, что образуются комплексы двух типов:  $\text{Hg}(\text{CNS})_4^{2-}$  и  $\text{Hg}(\text{CNS})_5^{3-}$ ; расчет соответствующих констант диссоциации дал  $2,26 \cdot 10^{-22}$  и  $2,16 \cdot 10^{-22}$ . Изучена растворимость  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  в водн. и ацетоновых р-рах  $\text{KCNS}$ . Влияние  $\text{KCNS}$  значительно больше в ацетоновых р-рах, что объяснено большей прочностью роданидных комплексов  $\text{Hg}$  в ацетоне. При растворении  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  в ацетоновом р-ре  $\text{KCNS}$  состав р-ра соответствует  $\text{KHg}(\text{CNS})_3$ . Из ацетонового р-ра выделена твердая соль; по данным анализа (ацетон рассчитан по разнице) состав соли соответствует ф-ле  $\text{KHg}(\text{CNS})_3 \cdot 2\text{Ac}$  ( $\text{Ac}$  — ацетон). А. Бабо

39157. Смешанные галогенидные комплексы двухвалентной ртути в растворе. IV. Смешанные бром-йодо комплексы. Маркус (Mercury (II) halide mixed complexes in solution. IV. Mixed bromo-iodo complexes. Marcus Y.), Acta chem. scand., 1957, 11, № 5, 811—825 (англ.)

Изучено распределение  $\text{Hg}$  и  $\text{J}$  между водн. р-ром, содержащим  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{J}^-$  и  $\text{ClO}_4^-$ , при общей конц-ии галогенидов и хлоратов 0,5 M и равным объемом бензола при 25°, а также рассчитаны константы образования смешанных комплексов. Построена диаграмма преимущественного образования комплексов, на осях которой отложены конц-ии  $\text{Br}$  и  $\text{J}$  в р-ре, а площадь разбита на участки, соответствующие преобладающим комплексам определенного состава. Часть III см. РЖХим, 1958, 24450. И. Слоним

39158. Исследование свойств трифторо-пиридин-бора  $C_5H_5N \cdot BF_3$ . Рысс И. Г., Идельс С. Л., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 12, 2716—2722.  
 $F_3B \cdot Py$  (I) образуется при действии Py на  $p-p$   $F_3B \cdot O(C_2H_5)_2$  в абс. эфире. Более чистый I получен действием  $BF_3$  на  $p-p$  Py в  $C_6H_6$ ; первоначально выделяющаяся примесь соединения Py с  $SiF_4$  разлагается избытком  $BF_3$ ; I выделяется из бензольного раствора испарением  $C_6H_6$  в вакууме. Т. пл. I  $45^\circ$ . Растворимость I в абс. эфире равна 0,84% при  $0^\circ$  и  $1,9 \pm 0,2\%$  при  $25^\circ$ . Растворимость I в  $C_6H_6$  описывается уравнением  $\%I = 44,4 + 1,195t$ , где  $t$  —  $t$ -ра в  $^\circ C$ ; I не образует кристаллосольвата с  $C_6H_6$ . Гидролиз I является р-цией 1-го порядка, скорость которой не зависит от конц-ий  $OH^-$ ; в изученном интервале  $t$ -р  $(0-30^\circ)$   $lg(0,4343k) = 12,82 - 4448/T$ , где  $k$  — константа скорости (в мин. $^{-1}$ ); энергия и энтропия активации равна 20,35 ккал/моль и —8,3 энтр. ед. Во влажном воздухе I разлагается по суммарному уравнению  $4I + 3H_2O \rightarrow 3PyHBF_4 + H_3BO_3 + Py$ ; 1-й стадией р-ции является образование  $PyHBF_3OH$ .

И. Рысс  
 39159. Исследование равновесий с участием полианионов. II. Полибораты в растворе  $NaClO_4$ . Ингри, Лагерстрём, Фрюдман, Силлен (Equilibrium studies of polyanions. II. Polyborates in  $NaClO_4$  medium. Ingri Nils, Lagerström Gösta, Frydman Mina, Sillén Lars Gunnar), Acta chem. scand., 1957, 11, № 6, 1034—1058 (англ.).

Потенциометрически исследованы равновесия между борной к-той (I) и борат-ионами в 0,010—0,600 M р-рах I, содержащих добавки  $NaClO_4$  с общей конц-ией ионов  $Na^+$  3 M. При конц-ии I  $\leq 25$  mM в р-ре содержатся только одноядерные частицы  $B(OH)_3$  и  $[B(OH)_4]^-$ , находящиеся в равновесии  $B(OH)_3 + H_2O \rightleftharpoons [B(OH)_4]^- + H^+$ . Логарифм константы равновесия K этой р-ции равен  $-9,00 \pm 0,05$ . При конц-ии I  $> 0,025$  M образуются многоядерные комплексы. Судя по положению изогидрич. точки кривых зависимости среднего числа OH-групп, связываемых атомом B, от  $lg[H^+]$ , наибольшая конденсация одноядерных частиц в полиионы имеет место при  $z \approx 0,40$ . Состав полианионов определяется по кривым  $z = f(lg[H^+])$ . При конц-ии I 0,100—0,400 M в р-ре возможно образование полианионов с 1—2 зарядами, которые содержат 3 атома B. Соответствующие равновесия авторы передают схемами  $3B(OH)_3 \rightleftharpoons B_3O_3(OH)_4^- + H^+$  (1) и  $3B(OH)_3 \rightleftharpoons B_3O_3(OH)_2^{2-} + 2H^+$  (2). Логарифмы K р-ций (1) и (2) равны соответственно  $-6,84 \pm 0,10$  и  $-15,44 \pm 0,20$ . Авторы полагают, что комплексы  $H_4B_3O_7$  и  $H_5B_3O_8$  имеют строение  $HO-B-O-B(OH)_2-O-B(OH)-O$  и  $(HO)_2-B-O-B(OH)_2-O-B(OH)-O$ . Часть I см. РЖХим, 1957, 34161.

Н. Полянский  
 39160. К вопросу о составе внутрикомплексного соединения алюминия с сахарной кислотой. Павловича А. В., Альбота Л. А., Уч. зап. Черновицк. ун-та, 1956, 24, 81—87

Образование комплексов в р-рах сахара K и алюмокалиевых квасцов изучено четырьмя методами: титрованием смеси компонентов р-ром щелочи, кондуктометрич., колориметрич. и потенциометрич. титрованием р-ра сахара р-ром квасцов. Все эти методы дают близкие результаты и указывают на образование соединения, содержащего 3 атома Al на 2 молекулы сахара. Al замещает N в гидроксильных группах, а K — в карбоксильных группах сахарной к-ты. Приведены предположительные ф-лы внутрикомплексных сахаратов Al, в которых 2 молекулы са-

харной к-ты связаны с одним, двумя или тремя атомами Al.

И. Слоним  
 39161. Константы образования комплексов неодима с аминополиуксусными кислотами. Холлек, Либольд (Komplexitätskonstanten von Aminopolyessigsäure-Komplexen des Neodyms. Holleck Ludwig, Liebold Gert), Naturwissenschaften, 1957, 44, № 22, 582—583 (нем.).

Потенциометрически и полярографически определены константы образования K комплексов типа  $NdX^-$ , где X — анионы  $N,N'$ -замещенных аминополиуксусных к-т (Ac — радикал  $CH_2COOH$ ): этилендиаминотетрауксусной (I),  $\alpha$ -диаминоциклогексантетрауксусной (II),  $Ac_2N-C_2H_4-O-C_2H_4-NAc_2$  (III),  $Ac_2N-C_2H_4-O-C_2H_4-O-C_2H_4-NAc_2$  (IV), диэтилен-триаминпентауксусной (V) и  $\alpha$ -фенилендиаминотетрауксусной (VI) к-т. Для I, II, III, IV, V и VI  $lg K$  равны соответственно 17,02, 17,64, 15,16, 14,59, 15,20 и 15,97. Логарифмы констант образования  $CuX^{2-}$  с анионами IV, V и VI равны 17,54, 18,11 и 17,74. И. Рысс

39162. Соотношение между уменьшением парамагнетизма комплексов редкоземельных элементов и величиной константы образования. Холлек, Либольд (Zusammenhang zwischen der Verminderung des Paramagnetismus bei Seltene Erden-Komplexen und der Größe der Komplexitätskonstanten. Holleck Ludwig, Liebold Gert), Naturwissenschaften, 1957, 44, № 22, 583 (нем.).

Ионные магнитные восприимчивости ( $\chi$ ) Nd в твердых комплексах  $NdX^-$  для X—I—VI (обозначения см. пред. реф.) и для  $Nd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$  равны соответственно 32,2, 31,8, 30,9, 30,2, 33,3, 34,2 и  $35,9 \cdot 10^{-6}$ . Для растворенных в воде комплексов с X—I, II, V и VI  $\chi$  равны 31,9, 31,6, 33,4 и  $34,0 \cdot 10^{-6}$ . Уменьшение  $\chi$  комплексов объяснено частичной компенсацией обуславливающих парамагнетизм неспаренных  $4f$ -электронов образованием ковалентных связей неподеленными парами электронов атомов N амина. Для комплексов с X—I, II, V и VI величина  $\chi$  линейно уменьшается с ростом логарифма константы образования K комплекса. Выпадающее из этой закономерности резкое уменьшение  $\chi$  комплексов с X—III и IV объяснено дополнительной компенсацией парамагнетизма Nd неподеленной парой электронов атома O эфира; по стерич. причинам это может только незначительно повлиять на величину  $lg K$ . И. Рысс

39163. Об образовании в растворах комплексных йодидов одновалентного таллия. Сообщение I, II. Кульба Ф. Я., Миронов В. Е., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 12, 2734—2740; 2741—2745

I. Определена растворимость TlI в р-рах йодидов Li, Na и K при конц-ях 0,01—5 моль/л при  $25^\circ$ . На основе кривых растворимости показано, что в р-рах, содержащих избыток ионов  $J^-$ , образуются комплексные ионы состава  $TlJ$ ,  $TlJ_2^-$ ,  $TlJ_3^{2-}$  и  $TlJ_4^{3-}$ . Вычислены условные константы нестойкости ионов  $TlJ_2^-$ ,  $TlJ_3^{2-}$  и  $TlJ_4^{3-}$ . Выведены ф-лы для приближенного расчета растворимости TlI в р-рах йодидов Li, Na и NH $_4$ .

II. Определена растворимость TlI в р-рах йодидов K, Pb и Cs при  $25^\circ$  и определен состав и константы нестойкости комплексных ионов  $TlJ$ ,  $TlJ_2^-$ ,  $TlJ_3^{2-}$  и  $TlJ_4^{3-}$ . Выделены комплексные соединения  $Tl(1+)$  состава  $NH_4[TlJ_2]$  и  $(NH_4)_2[TlJ_3]$ . Разница в растворимости TlI в р-рах йодидов различных щел. металлов предположительно объяснена на основе влияния на комплексобразование в р-ре внеферного катодона. Выведен ряд  $S_2O_3^{2-} > J^- > Br^- > Cl^-$ , по которому уменьшается прочность комплексных соединений  $Tl(1+)$ . Резюме авторов

39164. Исследование кремнемолибдатов в водных растворах. Рипан, Кишш (Studiul silico-molibda-



ților în soluții apoase. Ripan R., Kiss G.), Studii și cercetări chim. Acad. RPR Fil. Cluj, 1957, 8, № 1-2, 21—46 (рум.; рез. русск., франц.)

Кондуктометрическим, колориметрич. и потенциометрич. методами исследованы системы: силикат натрия — молибдат аммония — вода и силикат натрия — молибденовая к-та — вода. Установлено существование кремне-6-, 2- и 1-молибденовых к-т. Отмечено уменьшение во времени экстинкции кремне-12-молибденовой к-ты, что авторы объясняют межмолекулярной перегруппировкой молибдатовых групп.

Из резюме авторов

39165. О составе внутрикомплексного тартрата четырехвалентного ванадия. Павлюнова А. В., Проценко А. Е., Бройде Е. З., Уч. зап. Черновицк ун-т, 1956, 21, 88—91

Колориметрическим и криоскопич. методами установлено, что в комплексе, образующемся в р-ре  $(VO)_2(SO_4)_2$  и сегнетовой соли, на 1 атом V приходится 2 молекулы винной к-ты.

И. Слоним

39166. Устойчивость галогенидных комплексов металлов в водных растворах. III. Хлоридные, бромидные и йодидные комплексы висмута. Арланд, Гренге (The stability of metal halide complexes in aqueous solution. III. The chloride, bromide and iodide complexes of bismuth. Ahrlund Sten, Grenthe Ingmar), Acta chem. scand., 1957, 11, № 7, 1111—1130 (англ.)

Потенциометрическим методом, с применением электрода из амальгамы Bi, а также методом растворимости определены константы устойчивости  $\beta_n$  комплексов состава  $MA_n$ , образуемых ионом  $Bi^{3+}$  с  $Cl^-$ ,  $Br^-$  и  $I^-$  в водн. р-рах в присутствии 1 M  $HClO_4$ . Для хлоридных комплексов с  $n = 2, 3, 4, 5$  по измерениям э. д. с.  $lg \beta_n$  равны соответственно  $3,5 \pm 0,2$ ;  $5,35 \pm 0,06$ ;  $6,10 \pm 0,15$ ;  $7,72 \pm 0,06$ ;  $7,56 \pm 0,12$  по измерениям растворимости  $lg \beta_1 = 2,36 \pm 0,10$ ;  $lg \beta_2 = 3,8 \pm 0,3$ . Для бромидных комплексов с  $n = 2, 3, 4, 5, 6$  по э. д. с.  $lg \beta_n = 4,45 \pm 0,06$ ;  $6,30 \pm 0,06$ ;  $7,70 \pm 0,08$ ;  $9,28 \pm 0,04$ ;  $9,38 \pm 0,08$ ; по растворимости  $lg \beta_1 = 2,26 \pm 0,06$ ;  $lg \beta_2 = 4,26 \pm 0,01$ ;  $lg \beta_3 = 6,18 \pm 0,12$ ;  $lg \beta_4 = 7,8 \pm 0,2$ . Для йодидных комплексов по э. д. с.  $lg \beta_6 = 19 \pm 0,4$ ; по растворимости  $lg \beta_4 = 14,95 \pm 0,2$ ;  $lg \beta_5 = 16,8 \pm 0,2$ ;  $lg \beta_6 = 18,8 \pm 0,2$ . Определены произведения растворимости  $L$ ; для  $BiOCl$ ,  $BiOBr$  и  $BiI_3$   $lg L$  равны соответственно  $-34,93$ ;  $-34,77$  и  $-18,09$ . Авторы обращают внимание на интервал существования комплексов  $MA_5$  в системах  $Bi^{3+}-Cl^-$  и  $Bi^{3+}-Br^-$ . Общая устойчивость комплексов  $Bi^{3+}$  растет в ряду  $Cl^- < Br^- < I^-$ , что указывает на принадлежность центрального иона к 2-й группе по классификации авторов (РЖХим, 1957, 26484). Однако 1-й бромидный комплекс  $Bi^{3+}$  менее устойчив, чем 1-й хлоридный, что сближает  $Bi^{3+}$  с ионами 1-й группы. Поведение  $Bi^{3+}$  объясняется его положением в периодической системе на краю треугольного поля, занимаемого элементами 2-й группы. Часть II см. РЖХим, 1957, 34158.

И. Слоним

39167. Строение амидомеркуросульфоновой кислоты. Бродерсен (Die Konstitution der Amidoecksilbersulfonsäure. Brodersen Klaus), Chem. Ber., 1957, 90, № 11, 2703—2706 (нем.)

Сравнение полученных автором ИК-спектров  $H_2N-Hg-SO_3H$  (I) и  $M_2Hg(SO_3)_2$ , где  $M=K$  или  $Na$ , с ИК-спектрами  $Hg(CH_3)_2$ ,  $[H_3NHgCH_3]Cl$  и  $[Hg(NH_3)_2]Cl_2$  показывает, что твердый I имеет структуру  $H_2N^+-Hg-SO_3^-$ . Соединения  $[H_3NHgCH_3]X$ , где  $X$  — галоген, получены конденсацией  $NH_3$  на галогенидах метилртути и испарением избытка  $NH_3$ ; наиболее устойчив фторид, легко получающийся из  $Hg(CH_3)_2$  и  $HF$ ; бромид и особенно йодид легко теряют  $NH_3$  при комнатной т-ре.

И. Рыс

39168. О некоторых солях имидосульфамида. II. Волштейн Л. М., Слуцкая М. М., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 11, 2913—2916

Смешением р-ров эквимольных кол-в  $BaIm_2$  ( $Im = (NH_2SO_2)_2N^-$ ) и  $NiSO_4$  или  $ZnSO_4$  получены соответственно имидосульфамидаты  $NiIm_2 \cdot 2H_2O$  (I) и  $ZnIm_2 \cdot 2H_2O$  (II). I и II — кристаллич. в-ва, хорошо растворимые в воде, плохо — в спирте. I — зеленого цвета, не обезвоживается при  $120^\circ$ , плавится с разложением при  $140^\circ$ . II — белого цвета со слабым желтоватым оттенком, не обезвоживается при  $110^\circ$ , начинает разлагаться при  $120^\circ$ . I, II и ранее описанный (Пред. сообщение, РЖХим, 1956, 74633) соль  $CaIm_2 \cdot H_2O$  (III) ведут себя по-разному при длительном ( $> 20$  час.) встряхивании с избытком 96%-ного спирта. I только обезвоживается, получается зеленая с синеватым оттенком соль  $NiIm_2$  (IV), а II и III разлагаются. Доказано превращение III в сульфамидат  $Su(OSO_2NH_2)_2$  и  $NH_2SO_2NH_2$ . Состав продукта превращения II близок к  $ZnSO_4 \cdot H_2O$ . IV растворяется в воде, но при этом не переходит в I и после испарения р-ра остается безводным. Мол. электропроводность ( $\mu$ ) 0,1 M р-ров I и IV различается мало (70 и 60  $ом^{-1} см^2$  при  $25^\circ$ ).  $\mu$  0,01 M р-ров I, II и IV почти одинакова (225—235) и соответствует 3-ионным электролитам.

Л. Волштейн

39169. Некоторые фторомолибдаты и фторолифраманы. Харгривс, Никок (Some fluoromolybdates (V) and fluorotungstates (V). Hargreaves G. B., Peacock R. D.), J. Chem. Soc., 1957, Oct. 4212—4214 (англ.)

Фторомолибдаты (FM)  $MMoF_6$ , где  $M=Na$  (I),  $K$  (II),  $Rb$  (III) или  $Cs$  (IV), и фторолифраманы (ФВ)  $MWF_6$  с теми же  $M$  (V—VIII) получены р-циями в жидком  $SO_2$  по ур-нию:  $2XF_6 + 2MJ \rightarrow J_2 + 2MXF_6$  ( $X=Mo$  или  $W$ ). При применении избытка  $XF_6$  и нагревании продуктов р-ции до  $200^\circ$  в вакууме получают вполне чистые соединения FM и часть ФВ являются бесцветными кристаллами, остальные имеют коричневатую окраску. I—VIII устойчивы до  $250^\circ$ , выше  $250^\circ$  реагируют со стеклом. I—VIII чрезвычайно чувствительны к влажному воздуху и при действии последнего синеют. При действии воды FM образуют темно-синий р-р, который затем коричневеет, выделяя осадок  $MoO_2 \cdot nH_2O$ ; ФВ образуют устойчивые синие р-ры. Эффективные магнитные моменты FM и ФВ низки: при  $25^\circ$   $1,24 \mu_B$  для II и  $0,51 \mu_B$  для V. Структуры FM и ФВ близки к  $MReF_6$  (РЖХим, 1957, 50989); параметры решетки: I  $a$  8,20; V  $a$  8,18; II  $a$  10,17,  $c$  9,97; VI  $a$  10,21,  $c$  10,06; III  $a$  5,11,  $a$  96,5°; VII  $a$  5,14,  $a$  97,3°; IV  $a$  5,20,  $a$  96,0°; VIII  $a$  5,31,  $a$  95,3°. Сплавлением II с  $KHF_2$  и выщелачиванием остывшего сплава влажным ацетоном получен бледно-зеленый  $K_2MoOF_5$ , очень легко гидролизующийся.

И. Рыс

39170. Физико-химическое исследование образования молибдатопирофосфатов в водных растворах. Рипан, Жако (Studiul fizico-chimic al formării molibdato-pirofosfaților în soluții apoase. Ripan R., Zsako I.), Studii și cercetări chim. Acad. RPR Fil. Cluj, 1957, 8, № 1-2, 7—19 (рум.; рез. русск., франц.)

Кондуктометрическим, колориметрич. и потенциометрич. методами исследованы системы  $H_4P_2O_7-(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot H_2O$  и  $H_4P_2O_7$  — молибденовая к-та —  $H_2O$ . В 1-й системе доказано существование 1-, 3- и 5-молибдатопирофосфат-ионов, а во 2-й системе — 1, 4-, 6-, 12- и 18-молибдатопирофосфат-ионов.

Из резюме авторов

39171. Химия координационных соединений урана. Критический обзор. Коминс (The co-ordination

chemistry of uranium: a critical review. Comyns Alan E. Repts. Atomic Energy Res. Establ., 1957, № C/R2320, 14 pp.) (англ.)

Библи. 48 назв.  
39172. Комплексобразование в системе: нитрат марганца — мочевины — вода. Слащева Л. А., Петричук Д. И., Тр. Ин-та химии. АН КиргССР, 1957, вып. 8, 191—194

Из нитрата марганца и мочевины получен  $[Mn(CON_2H_4)_4(NO_3)_2 \cdot H_2O]$  — прозрачные кристаллы, т. пл. 111—116°; растворимость в воде при 23° составляет 71,48%.

39173. Исследования в области синтеза комплексов металлов. II. Синтез и спектры поглощения этилендиаминтетраацетатокобальтисхлоридной соли хлорэтилендиаминтетраацетатокобальтисхлоридной соли. Мори, Сибата, Кюно, Накадзима (Studies on the synthesis of metal complexes. II. Synthesis and absorption spectra of hydrogen ethylenediaminetetraacetato-cobaltate (III) and sodium-hydrogen chloro-ethylenediaminetetraacetato-cobaltate (III). Mori Motoshichi, Shibata Muraji, Kyuno Eishin, Nakajima Hiroshi), Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, 29, № 8, 887—890 (англ.)

Получены комплексы  $[HCo(edta) \cdot 4H_2O]$  (I) и  $[Co(III)(edtaH) \cdot 2H_2O]$  (II), где edta — четырехзарядный анион этилендиаминтетрауксусной к-ты (III). При титровании II и I ведут себя, как одноосновные к-ты. ИК-спектр показывает наличие в II свободной COOH-группы. I получен при нагревании р-ра III со свежеприготовленным  $Co(OH)_3$ . Кристаллы по темноволетовому цвету похожи на  $Na[Co(edta) \cdot 4H_2O]$  (IV), но труднее растворимы. pH  $10^{-3}$  M р-ра I равен 2,8. Выпариванием конц. р-ра IV с HCl получают синие кристаллы II. pH  $10^{-3}$  M р-ра II равен 2,91. При длительном нагревании или прибавлении  $AgNO_3$  II превращается в IV. Изучено влияние pH на спектр поглощения IV. Спектр кислотных р-ров (pH > 2) идентичен спектру воды. р-ра соли и отличается от спектра щел. р-ра (pH < 10), причем последние обнаруживают отклонения от закона Бера. Найдено, что спектр поглощения комплексов  $[Co(X)(edtaH)]$  имеет 2 максимума в УФ-области. Это явление может быть приписано «транс-влиянию» отрицательных ионов. При окислении щел. р-ра, содержащего ионы  $Co^{2+}$  и edta, перекисью водорода получен синий комплекс (V). Хотя попытка изолировать его окончилась неудачей, но на основе спектра поглощения было предположено, что V является модификацией комплекса  $Co(3+)$  с III, в которой анион edta ведет себя, как гексадентатный лиганд. Сравнивая спектры поглощения синего V и фиолетового IV со спектрами синей и фиолетовой модификаций  $[Co(NH_3)_3(CO_3)_3] \cdot H_2O$ , описанными ранее (часть I, РЖХим, 1958, 24466), авторы полагают, что в V два атома занимают цис-, а в IV — транс-положение октаэдра.

А. Аблов  
39174. Кинетика изотопного обмена сульфатных ионов в водных растворах аммиаков и аквааммиаков трехвалентного кобальта. Фиалков Я. А., Панасюк В. Д., Докл. АН СССР, 1957, 116, № 3, 429—432

С применением  $SO_4^{2-}$ , меченного  $S^{35}$ , изучена кинетика обмена  $SO_4^{2-}$  во внутренней сфере  $[Co(NH_3)_4(H_2O)SO_4]SO_4 \cdot 2H_2O$  (I) и  $[Co(NH_3)_5SO_4]SO_4 \cdot H_2O$  (II). В каждом из опытов обмен зависит от времени по закону 1-го порядка. Скорость обмена в р-рах I незначительно замедляется с ростом конц-ии I и растет с увеличением конц-ии  $SO_4^{2-}$ ; отличие от наблюдаемых в р-ре бисульфата того же катиона закономерностей (РЖХим, 1958, 17336) и большая ско-

рость обмена в I объяснены влиянием протолитич. диссоциации внутрисферной воды в катионе I. Энергия активации E обмена в I равна  $32 \pm 1$  ккал. Скорость обмена в II растет с увеличением конц-ий II и  $SO_4^{2-}$  и меньше скорости обмена в р-рах соответствующего бисульфата,  $E = 27 \pm 1$  ккал. Принято, что в кинетике обмена в II важную роль играет р-ция акватации комплекса и последующий ассоциативный процесс.

И. Рысс  
39175. Комплексные фториды. Часть X. Магнитный момент гидратированного фторида трехвалентного кобальта. Кларк, Кокс, Шарп (Complex fluorides. Part X. The magnetic moment of hydrated cobalt (III) fluoride. Clark H. C., Cox B., Sharpe A. G.), J. Chem. Soc., 1957, Sept, 4132—4133 (англ.)  
Магнитная восприимчивость  $CoF_3 \cdot 3,5H_2O$  (I) при 189—326° K подчиняется закону Кюри — Вейсса; магнитный момент  $\mu$  равен  $4,47 \mu_B$  на 1 моль I. Исходя из величины  $\mu$ , авторы считают, что I имеет строение  $[CoF_3 \cdot (H_2O)_3] \cdot 0,5H_2O$  (при частичном антиферромагнитном взаимодействии), но не  $[Co(H_2O)_6][CoF_6] \cdot H_2O$ . Часть IX см. РЖХим, 1958, 17334.

И. Рысс  
39176. Исследование строения, прочности и спектров поглощения комплексов, образуемых в ацетоне нонами кобальта (II) с нитрат-ионами и диантипирилметаном. Толмачев В. Н., Серпухова Л. Н., Самойлов В. П., Ж. неорг. химии, 1957, 2, № 9, 2078—2084

Спектрофотометрическим методом изучено взаимодействие ионов  $Co^{2+}$  с ионами  $NO_3^-$  в ацетоновом р-ре. Диаграммы состав — свойство показали существование молекул  $Co(NO_3)_2$ , которые в присутствии избытка ионов  $NO_3^-$  образуют комплексы  $Co(NO_3)_3$ . Изучением равновесия  $Co(NO_3)_2 + NO_3^- \rightleftharpoons Co(NO_3)_3$  определена константа образования иона  $Co(NO_3)_3$ , равная  $K_1 = 2,7 \cdot 10^3$ . При добавлении диантипирилметана (Dp) к нитрату  $Co(2+)$ , содержащему избыток ионов  $NO_3^-$ , образуется комплекс, состав которого, найденный по методу Остромысленского, отвечает ф-ле  $Co(NO_3)_3Dp_2$ ; при помощи измерения коэф. мол. поглощения рассчитана константа образования  $K_2 = 4,1 \cdot 10^6$ . Исследование спектров поглощения р-ров показало, что замещение молекул ацетона в сольватной оболочке иона  $Co^{2+}$  ионами  $NO_3^-$ , а затем молекулами Dp приводит к смещению спектра в сторону меньших частот и к возрастанию интенсивности поглощения. Указанные изменения интерпретированы с точки зрения теории кристаллич. поля. Сольватированный молекулами ацетона ион  $Co^{2+}$ , очевидно, имеет октаэдрич. структуру. Замена этих молекул  $NO_3^-$  и Dp приводит к более низкой симметрии комплекса, причем сила поля несколько уменьшается, но одновременно увеличивается сила осцилляторов. Значительное возрастание силы осциллятора при переходе от спектра  $(Co \text{ ацетон})_n$  к спектру  $[Co(NO_3)_3 \text{ ацетон}]_n$  и далее к спектру комплекса с Dp указывает на усиление доли ковалентной связи, возникающей при перекрывании 4d-орбит иона  $Co^{2+}$ .

А. Аблов  
39177. Определение состава и констант нестойкости оксалатных комплексных ионов  $Ru^{3+}$ . Гельман А. Д., Маторина Н. Н., Москвин А. И., Атомн. энергия, 1957, 3, № 10, 308—313

Определение растворимости  $Pu_2(C_2O_4)_3 \cdot 9H_2O$  (I) в водн. р-рах  $K_2C_2O_4$  (II) при 20° и постоянной ионной силе показывает, что при конц-ии II, равной 0,01—2,4 M, образуются комплексы  $[Pu(C_2O_4)_2]^-$ ,  $[Pu(C_2O_4)_3]^{3-}$  и  $[Pu(C_2O_4)_4]^{5-}$ , общие концентрационные константы нестойкости K которых соответственно равны  $4,9 \cdot 10^{-10}$ ,  $4,10 \cdot 10^{-10}$  и  $11,9 \cdot 10^{-11}$ . В водн. р-рах  $(NH_4)_2C_2O_4$  (III) с конц-ией III 0,07—0,7 M при 70° образуются аналогичные комплексы с K  $11,6 \cdot 10^{-9}$ ,  $5,6 \cdot 10^{-9}$  и  $2,5 \cdot 10^{-9}$ . Под составом комплексных ионов



авторами подразумевается лишь определенное отношение металл:лиганд во внутренней сфере комплекса. Произведение растворимости I при 20° равно  $1,62 \cdot 10^{-25}$ , при 70°  $2,52 \cdot 10^{-22}$ . Теплота комплексобразования не зависит от состава комплекса и равна 1200—1300 кал.

А. Москвин  
39178. Исследование условий образования и устойчивости комплексных соединений  $Pu^{3+}$  спектрофотометрическим методом. Гельман А. Д., Москвин А. И., Атомн. энергия, 1957, 3, № 10, 314—316. Спектрофотометрически показано, что при растворении  $Pu_2(C_2O_4)_3 \cdot 9H_2O$  в присутствии избытка  $NH_2NH_2 \cdot H_2O$  или ронгалита в р-рах, содержащих  $CO_3^{2-}$ ,  $CO_2^{2-}$ , цитрат-ионы, а также трилон Б, образуются соответствующие комплексы  $Pu^{3+}$ , в отсутствие восстановителя за 1—2 часа переходящие в комплексы  $Pu^{4+}$ . Устойчивость комплексов  $Pu^{3+}$  повышается в атмосфере  $N_2$ . Спектры поглощения комплексов  $Pu^{3+}$  имеют характерные максимумы при 365, 605, 665, 780—790, 905—910, 1090 мμ и сходны со спектром р-ра  $Pu^{3+}$  в  $HNO_3$ .

А. Москвин  
39179. Устойчивость пиколинатов некоторых металлов. Лумме (Stability of some metal picolinates. Lumme P. O.), Suomen kem., 1957, 30, № 10, B182—B184 (англ.).

Потенциометрическим титрованием р-ров пиколинатов металлов р-рами NaOH и HCl в присутствии избытка NaCl при 25° и различной ионной силе  $\mu$  и последующей экстраполяции к  $\mu = 0$  определены термодинамич. константы устойчивости  $K_{1,0}$  и  $K_{2,0}$  внутрикомплексных соединений ряда 2-валентных металлов с пиколиновой к-той (I) состава  $MR^+$  и  $MR_2$ . Для пиколинатов Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb  $\lg K_{1,0}$  равны 2,58; 2,22; 1,79; 1,63; 3,88; 4,69; 7,63; 7,55; 5,75; 4,79; 5,07;  $\lg K_{2,0}$  3,95; 3,79; 2,98; —; 7,08; 10,53; 12,45; —; 10,01; 8,25; 8,57. Зависимость устойчивости внутрикомплексных соединений I от порядкового номера металла аналогична найденной автором ранее (РЖХим, 1957, 63287) для соединений 2- и 8-хинолинкарбоновых к-т. Пиколинаты в общем устойчивее хинолинкарбонатов из-за отсутствия бензольного ядра в I и большей растворимости.

И. Слоним  
39180. Стереохимия комплексных неорганических соединений. XXI. Расщепление рацематов через оптически активные неорганические комплексные соединения. Киршнер, Вэй Юн-ган, Бейлар (The stereochemistry of complex inorganic compounds. XXI. The resolution of racemic substances through optically active complex inorganic compounds. Kirschner Stanley, Wei Yung-Kang, Bailar John C., Jr.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 22, 5877—5880 (англ.).

Изучены р-ции внутрисферного замещения между асимметрическими  $(CoY)^+$  и  $pn$ , где Y — анион этилендиаминтетрауксусной к-ты, а  $pn$  — пропилендиамин, в водн. р-рах. При действии D-K  $[CoY]$  на р-р рацемического d, l-pn преимущественно образуется D- $[Co(d-pn)_2]^{3+}$  (символы D и L обозначают право- или левовращающий комплекс, а d и l — адденд). При р-ции l-pn с D, L- $[CoY]^+$  образуется преимущественно L- $[Co(l-pn)_2]^{3+}$ . Из D- $[CoY]^+$  и l-pn медленно образуется L- $[Co(l-pn)_2]^{3+}$ . По мнению авторов, асимметрич. комплекс быстрее реагирует с одним из стереоизомеров адденда с сохранением конфигурации комплексов, р-ция с другим стереоизомером протекает медленнее и сопровождается изменением конфигурации; предложен механизм ступенчатого замещения гексадентатного Y на три pn. Сообщение XX см. РЖХим, 1957, 22638.

И. Рысс  
39181. Полярографическое определение констант устойчивости с использованием индикаторного метода. Кивало, Луото (Polarographic determination of stability constants using the indicator method.

Kivalo P., Luoto Riitta), Suomen kem., 1957, 30, № 10, B163—B167 (англ.).

Полярографическим методом, по сдвигу потенциала полуволны (DeFord D. D., Hume D. N., J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 5321) определены константы устойчивости K хлорокомплексов Cd и Pb при 25° и ионной силе 2 в присутствии  $NaClO_4$ . Получены значения  $K_1$ ,  $K_2$  и  $K_3$  для комплексов Cd 26, 83, 58 и для комплексов Pb 15,2; 14,0; 30,6; точность определения  $\pm 10\%$ . Непосредственное полярографич. определение K хлорокомплексов Zn и Ni невозможно, так как их восстановление на капельном Hg-электроде необратимо. Авторы применили индикаторный метод, предложенный ранее (РЖХим, 1955, 5472), но экспериментально еще не проверенный. В ур-ния для расчета K введен поправочный член, зависящий от отношения диффузионных токов простого и комплексного ионов. В качестве индикатора использован Pb. При 25° и ионной силе 1,6—1,9 для комплексов Zn  $K_1 = 0,32$ ,  $K_2 = 1,05$ ,  $K_3 = 0,86$ ; для комплексов Ni  $K_1 = 0,58$ ,  $K_2 = 0,90$ . Авторы считают, что индикаторный метод может быть применен не только при полярографич., но и при потенциометрич. определениях устойчивости комплексов.

И. Слоним  
39182. Определение констант устойчивости комплексов потенциометрическим титрованием. Хейтнер-Виргин, Шамир (Détermination des constantes de stabilité des complexes par titrage potentiométrique. Heitner-Wirgin Carla, Shamir Jacob), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 11—12, 1334—1336 (франц.).

Предложен графич. метод определения констант образования комплексов K по результатам потенциометрич. титрования р-ра соли металла с катионом  $M^{2+}$  р-ром комплексобразователя НА или обратного титрования р-ра НА р-ром  $M^{2+}$ . При р-ции комплексобразования  $M^{2+} + 2НА \rightarrow МА_2 + 2H^+$  выделяется  $H^+$ . Для ряда точек кривой титрования рассчитывают конц-ию выделившихся ионов водорода  $\Delta H_i$  и суммарную конц-ию ионов водорода  $H_i$ . Показано, что графики в координатах  $[\Delta H_i] [H_i]^2 - [a - \Delta H_i]^2$  для прямого титрования и в координатах  $[\Delta H_i] [H_i]^2 - [m - \Delta H_i/2]$  для обратного, где a и m — суммарные конц-ии НА и  $M^{2+}$  в р-ре, представляют собой прямые. Измеряют наклон этих прямых  $\alpha$  и  $\beta$  и рассчитывают K по ур-ниям  $\lg K = \lg \alpha + 2pK_D - \lg 2 - \lg [m]$ ;  $\lg K = \lg \beta + 2pK_D - \lg 2 - 2\lg [a]$ , где  $K_D$  — константа диссоциации комплексобразователя. График. методом определены значения K для комплексов  $MA_2$  салицилового альдегида с металлами в 50%-ном водн. спирте. Для комплексов  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  и  $UO_2^{2+}$  значения K равны соответственно 9,31; 8,45; 12,57 и 12,83.

И. Слоним  
39183. Применение ртутного электрода для определения констант устойчивости комплексов металлов. Бур, Уэйсман (The electronic spectra of aromatic hydrocarbon anions. Boer E. de, Weissman S. I.), Recueil trav. chim., 1957, 76, № 9—10, 824—826 (англ.).

Определение констант образования комплексов из ионов металла  $M^{v+}$  и протонированных аддендов  $H_p A^{p-v}$  «рН-методом» Бьеррума становится я точным при сильном сдвиге положения равновесий  $M^{v+} + H_p A^{p-v} \rightleftharpoons MA_n^{v-p-n\lambda} + pH^+$  в правую или левую сторону, а также при образовании протонированных комплексов  $H_p A_n^{v+p-n\lambda}$  и многоядерных комплексов. Разработана теория «рНг-метода» изучения равновесий, основанная на измерениях потенциалов Hg-электрода в р-рах,

в которых соблюдается равновесия между А и комплексами  $Hg^{2+}$  и  $M^{v+}$  (при условии известности константы образования комплекса  $Hg^{2+}$ ). рНг-метод применим в ряде случаев, когда равновесие не может быть изучено рН-методом. В случае, если А обладает основными свойствами, а также при образовании протонированных или основных комплексов металла, рНг-метод применим при условии одновременного измерения рН стеклянным электродом. В смеси, содержащей примерно эквимолярные кол-ва ионов  $M^{v-}$ ,  $HgY^{2-}$  и  $MY^{v-4}$ , где  $Y^{4-}$  — анион этилендиаминтетрауксусной к-ты, потенциал Нг-электрода однозначно связан с конц-ией  $M^{v+}$ , что позволяет изучить равновесия комплексообразования М и А («рМ-метод»). Определены константы равновесия К ряда р-ций (в скобках даны  $\lg K$  при 21,7° и ионной силе  $\mu = 0,1$ ):  $Hg^{2+} + Y^{2-} \rightleftharpoons HgY^{2-}$  (21,79),  $HgY^{2-} + H^{+} \rightleftharpoons HgHY^{-}$  (3,18);  $HgYOH^{3-} + H^{+} \rightleftharpoons HgY^{2-} + H_2O$  (9,11),  $Hg^{2+} + H_2Y^{2-} \rightleftharpoons HgY^{2-} + 2H^{+}$  (5,40);  $HgY^{2-} + M^{2+} \rightleftharpoons MY^{2-} + Hg^{2+}$ , где М — Cd (—5,18), Zn (—5,10), Mn (—7,796 до —7,82) и Ca (—10,96 до —11,026). Логарифмы констант устойчивости при  $\mu = 0,1$  и 20 и 21,7° соответственно равны:  $HgY^{2-}$  21,80, 24,78;  $CdY^{2-}$  16,62, 16,61;  $ZnY^{2-}$  16,71, 16,69;  $MnY^{2-}$  14,01, 13,98;  $CaY^{2-}$  10,85, 10,81. Для равновесия  $Mg^{2+} + C_2O_4^{2-} \rightleftharpoons MgC_2O_4$   $\lg K = 2,76$  при 20° и  $\mu 0,1$ . И. Рысс

39184. Исследование термической устойчивости внутримолекулярных соединений шиффовых оснований производных салицилового альдегида. Марвел, Таркёй (Heat stability studies on chelates from schiff bases salicylaldehyde derivatives. Marvel C. S., Tarköy N.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 22, 6000—6002 (англ.)

5,5'-метилден-бис-салициловый альдегид (II), т. пл. 142—143°, синтезирован с выходом 48% нагреванием в течение 22 час. при 90—95° р-ра 0,655 моля салицилового альдегида (II), 0,206 моля триоксиметилена и 0,5 мл конц.  $H_2SO_4$  в 52,5 мл лед.  $CH_3COOH$ ; реакционная смесь вводилась в 3 л ледяной воды; выделившийся осадок I очищался экстрагированием примесей петр. эфиром и эфиром. Повышение конц-ии  $H_2SO_4$  снижает выход I. Диксим I имеет т. пл. 221,5—222°. Конденсацией I, растворенного в смеси тетрагидрофурана (III) и лед.  $CH_3COOH$ , с о-фенилендиамином получено светло-оранжевое полимерное шиффово основание (IV); действием р-ра IV в III на р-ры ацетатов металлов получены внутримолекулярные соединения  $C_{18}H_{20}O_2(C_{21}H_{19}O_2N_2M \cdot H_2O)_{45}C_8H_7O_2$ , где М — Zn, Cu, Fe, Ni или Co, и изучена их термич. устойчивость при 210—250°. В течение 3 час. при 250° они теряют 11—26% веса (сверх содержания гидратной воды) и менее термически устойчивы, чем комплексы шиффовых оснований II и En, 3-метилсалицилового альдегида и En и 5-метилсалицилового альдегида и En, имеющие состав  $C_{16}H_{14}N_2O_2M$  и  $C_{18}H_{18}N_2O_2M$ , где М — Ni, Cu или Zn. Введение группы  $CH_3$  в II снижает термич. устойчивость комплексов. Определены т-ры плавления ряда комплексов трех последних типов и ИК-спектры I и III. И. Рысс

39185. Жидкостная экстракция анионных комплексов металлов. Уэст (Solvent extraction of anionic metal complexes. West T. S.), Chem. Age, 1958, 79, № 1, 17—18 (англ.)

Обзорная статья.

39186. О потенциометрическом исследовании равновесий с участием комплексных ионов. III. Потенциометрические индикаторы. Лефевр (Contribution à l'étude potentiométrique des équilibres complexes. III. Indicateurs potentiométriques. Lefevre Jean), C. r. Acad. sci., 1956, 242, № 13, 1729—1732 (франц.)

Системы, потенциалы составных частей которых не могут быть измерены непосредственно, могут исследоваться путем измерения потенциала индикатора, напр. рН. Применив метод «потенциальной поверхности» (части I, II, РЖХим, 1956, 50354), автор исследовал комплексообразование в системе  $Mg^{2+} - C_2O_4^{2-}$  в водн. р-ре. Из кривых нейтр-ции для разных конц-ий  $Mg^{2+}$  найдено, что образуется только комплекс  $MgC_2O_4$ , константа диссоциации которого при 27° в присутствии 1 М  $KNO_3$  равна  $1,02 \cdot 10^{-12}$ . В системе  $Ca^{2+} -$  цитрат-ион установлено образование комплекса  $CaC_6H_5O_7^{-}$ ; для константы образования последнего при 28° в присутствии 0,15 М  $NaCl$  найдено значение  $pK = 3,20$ . Б. Анваер

39187. Разложение хлористого натрия в атмосфере водяного пара высоких параметров. Мартынова О. И., Самойлов Ю. Ф., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 12, 2829—2833

При контактировании перегретого пара с твердым  $NaCl$  наблюдается процесс их взаимодействия, в результате которого в пар переходит  $HCl$ , а на кристаллах  $NaCl$  накапливается  $NaOH$ . Исходными и конечными продуктами это взаимодействие напоминает р-цию гидролиза солей в водн. р-рах. Наблюдаемое взаимодействие отмечено, начиная с т-ры контактирования 500°, и резко интенсифицируется с повышением т-ры; от давления этот процесс зависит сравнительно слабо. Резюме авторов

39188. «Гидролиз» монокальцийфосфата. Хараноз А. Е., Тр. Ин-та химии. АН КиргССР, 1957, вып. 8, 175—179

На основании анализа литературных и своих данных показано, что процесс разложения монокальцийфосфата в воде нельзя отнести к р-ции гидролиза, как это принято считать. Доказывается также, что разложение монокальцийфосфата следует рассматривать как ионную р-цию, равновесие которой смещается в сторону образования труднорастворимого продукта — дикальцийфосфата. Резюме автора

39189. К вопросу о подвижности ионов фтора солей кремнефтористоводородной кислоты в зависимости от радиусов их катионов. Медоке Г. В., Совественская Е. М., Ж. общ. химии, 1957, 27, 1997—2000

Изучены р-ции  $M_2SiF_6$ , где М — Li, Na, K и Rb, с  $RMgBr$ , где R — n-пропил или n-бутил, при 160—170°. Выход  $R_4Si$  линейно возрастает с радиусом катиона. В ряде случаев т-ра поднималась выше указанной вследствие сильной экзотермичности р-ций. И. Рысс

39190. Термическое разложение хлорида двухвалентного железа. Вильска (Thermal decomposition of iron (II) chloride. Wilska Seppo), Suomen kem., 1957, 30, № 11, B189—B193 (англ.)

$FeCl_2$  нагревали в воздухе или в водяном паре в отсутствие воздуха периодически и непрерывно. Установлено, что в последнем случае образуются  $HCl$ , не содержащая  $Cl$ , и чистая  $Fe_2O_3$ . Из резюме автора

39191. Реакция обжига сульфида железа. Нива, Вада, Сираиси (Roasting reaction of ferrous sulfide. Niwa Kichizo, Wada Tsuguyasu, Shiraishi Yutaka), J. Metals, 1957, 9, № 2, 269—273 (англ.)

См. РЖМет, 1957, 18776.

39192. Исследование реакции образования гидрата закиси никеля в водных растворах. Тапанаев И. В., Бокмельдер М. Я., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 12, 2700—2708

Методами растворимости, измерения рН, электропроводности и кажущихся объемов осадка исследована р-ция осаждения разб. ( $0,01-0,02$  М) р-ров  $NiSO_4$  и  $Ni(NO_3)_2$  при помощи  $NaOH$ . Установлено образование  $NiSO_4 \cdot 4Ni(OH)_2$  (неустойчивого и с течением времени гидролизующегося с образованием промежу-



точных продуктов),  $\text{NiSO}_4 \cdot 9\text{Ni}(\text{OH})_2$  и  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 19\text{Ni}(\text{OH})_2$ . При перемешивании в течение 1 часа с маточным р-ром при  $25^\circ$  последняя соль полностью гидролизует, оставляя чистый гидрат закиси никеля.

Из резюме авторов

39193 К. Современная неорганическая химия. Изд. 5-е. Меллор (Química inorganica moderna. 5. ed. Mellor Joseph William. Trad. Porto Alegre, Ed. Globo, 1955, 1090 p., il., 500,00 cruz.) (порт.)

39194 Д. Исследование кинетики процесса йодидной рафинировки циркония. Бусол Ф. И. Автореф. дисс. канд. физ.-матем. н. Б. м. защиты, Харьков, 1957

39195 Д. Исследования и некоторые применения двойных солей. Дергунов Е. П. Автореф. дисс. докт. хим. н., МГУ, М., 1957

39196 Д. Изучение комплексных соединений молибдена в растворе. Набиванец Б. И. Автореф. дисс.

канд. хим. н., Ин-т общ. и неорг. химии АН УССР, Киев, 1957

39197 Д. Комплексные соединения платины с ацилиновыми производными во внутренней сфере и их некоторые свойства. Молодова К. А. Автореф. дисс. канд. хим. н., Ленингр. гос. пед. ин-т им. А. И. Герцева, Л., 1957

39198 Д. Исследование реакций изотопного обмена сульфатных ионов в водных растворах сульфатамиаконов и сульфатоаквоамиаконов кобальта. Пасюк В. Д. Автореф. дисс. канд. хим. н., Киевск. ун-т, Киев, 1957

См. также: Строение и св-ва молекул и кристаллов 38668, 38688, 38689, 38692, 38700—38704, 38706, 38710, 38712, 38868, 38877, 38929, 38930, 39694, 39696. Кинетика и механизм неорганич. р-ций 38865, 38866, 38956, 38957, 38963, 38988. Комплексные соед. 38610—38612, 38644, 38647, 38662, 38669, 38711, 38926, 38927, 39303, 39304. Синтез неорг. соед. 38838, 40190

## КОСМОХИМИЯ. ГЕОХИМИЯ. ГИДРОХИМИЯ

Редакторы Г. Г. Воробьев, М. С. Яншина

39199. Эволюция звезд. I. Ассоциации и возникновение звезд. Шмидт (Das Schicksal der Sterne. I. Sternassoziationen und Sternentstehung. Schmidt Th.), Umschau, 1957, 57, № 10, 292—295 (нем.)

39200. Исследование вращательного (спектра) и взаимное возмущение полос  $\delta$  и  $\beta$  в спектре поглощения молекулы NO. Мишер, Лагерквист (Analyse rotationnelle et perturbation mutuelle des bandes  $\delta$  et  $\beta$  dans le spectre d'absorption de la molécule NO. Miescher E., Lagerqvist A.), Mém. Soc. roy. sci. Liège, 1957, 18, Fasc. univ., 549 (франц.)  
В спектре поглощения NO, полученном 3-м решеткой (Оттава), исследованы полосы (0,0), (1,0), (2,0), (3,0), (5,0) системы  $\delta(\text{C}-\text{X})$  и 12 полос системы  $\beta(\text{B}-\text{X})$  в пределах длин волн 1590—1980 Å. Верхний уровень С системы  $\delta$  оказался состоянием  $^2\Pi$  (а не  $^2\Sigma$ , принимавшемся до сих пор), возникающим в поле сильного возмущения однородного типа между полосами систем  $\delta$  (2,0) и  $\beta$  (12,0) у 1760 Å и полосами  $\delta$  (3,0) и  $\beta$  (15,0) — у 1680 Å. Исследованы обстоятельства пересечения кривых потенциальной энергии обеих систем  $\delta$  и  $\beta$ ; оказалось, что наблюдаемый уровень  $\nu' = 19$  системы  $\text{B}^2\Pi$  несовместим с низким значением (5,3 эв) энергии диссоциации основного состояния молекулы NO.

И. Астапович  
39201. Спектры R Cygni и T Ursae Majoris вблизи минимума свечения. Биделман, Стивенсон (The spectra of R Cygni and T Ursae Majoris near minimum light. Bidelman William P., Stephenson Charles B.), Mém. Soc. roy. sci. Liège, 1957, 18, Fasc. univ. 292—296 (англ.)

Исследованы спектры (С) типичных долгопериодич. звезд R Cygni (Se) и T Ursae Majoris (Me), полученные соответственно 9 августа 1953 г. и 15 апреля 1951 г. (минимум свечения 20 августа 1953 г. и 19 апреля 1951 г.) в обсерватории Мак-Дональда. В эмиссионном С Se доминируют линии AlH, в спектре Me — линия MgI ( $\lambda$  4571), в С поглощения Se — полосы ZrO, а Me — полосы TiO. По мнению авторов, различие в интенсивностях полос AlH в С нельзя объяснить только разницей т-р, и они приписывают его низкой прозрачности атмосферы звезды Se-типа. В С Se идентифицированы также (кроме MgI) SrI,

LaO(?), ZrF(?). Последнее отождествление неуверенное (из-за наличия полос CaCl в углеродной звезде U Cygni), но возможное вследствие обилия Zr в R Cygni. В звездах последнего типа возможно образование F за счет захвата изотопом  $\text{N}^{15}$   $\alpha$ -частиц. Линия MgI ( $\lambda$  4571) значительно слабее, чем в С других долгопериодич. переменных звезд вблизи минимума свечения.

А. Чемоданов  
39202. Полосы окиси ванадия как критерий популяции в спектрах долгопериодических переменных звезд. Ивановская (The vanadium oxide bands as a population criterion in the spectra of long period variables. Iwanowska W.), Mém. Soc. roy. sci. Liège, 1957, 18, Fasc. univ., 277—283 (англ.)

Проведено фотометрич. изучение 139 снимков спектров (дисперсия низкая) долгопериодич. переменных звезд, принадлежащих к различным популяциям (П I: R Vul, S Her, R Aql, R Ser, T Ser, R Cas и R Aur; П II: T Her, W Lyr, T Agr, V Cas, R Dra, T UMa, V Boo, RS UMa, R Tri, R UMa). Исследовались полосы TiO, смешанные с полосами VO ( $^2\Delta-^2\Delta$ ), при  $\lambda$  5469, 5737, 6087 Å и ScO ( $^2\Pi-^2\Sigma$ )  $\lambda$  6036—6079 Å. Показано, что влияние VO и ScO статистически сильнее в П II. Рассмотрены возможные причины этого явления. Автор считает, что полосы VO могут служить чувствительным критерием типа П в случае весьма низкой дисперсии. Возможно, что V и Sc более распространены в звездах П II, что, вероятно, связано с их ядерными свойствами.

А. Чемоданов  
39203. Содержание инертных газов в железном метеорите Сихотэ-Алинь. Виноградов А. П., Задорожный И. К., Флоренский К. П., Геохимия, 1957, № 6, 443—448 (рез. англ.)

Измерено содержание и изотопный состав, Ne, Ne и Ar в железном метеорите Сихотэ-Алинь. Установлено изменение их состава при переходе от поверхностных слоев метеорита к глубинным. Содержание Ne варьирует по глубине от  $10,10 \cdot 10^{-6}$  до  $0,60 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$ , причем  $\text{Ne}^3$  составляет в среднем 23% от  $\text{Ne}^4$ . Содержание Ne и Ar около  $10^{-8} \text{ см}^3/\text{г}$ . Отношение  $\text{Ar}^{38}/\text{Ar}^{36}$  равно 1,60. Распространенность изотопов Ne примерно одинакова. Вес исходного мете-

рита оценивается в 400—500 т, а его космич. возраст — в  $1,4 \cdot 10^9$  лет.

**39204. Цезий в каменных метеоритах.** Гордон, Фридман, Эдуардс (Caesium in stony meteorites. Gordon B. M., Fridman L., Edwards G.), *Geochim. et cosmochim. acta*, 1957, 12, № 1-2, 170—171 (англ.)

Методом изотопного разбавления найдено содержание Cs в четырех метеоритах — двух хондритах, ахондрите и оливините из палласита, которое составляет от 0,202 до 0,928 з/г. Относительная распространенность атомов Cs/Si в типичном хондрите (Holbrook) равна  $0,388 \cdot 10^{-6}$ , если учесть поправку на загрязнение образцов (0,15 з/г Cs). Хондрит Beardsley с высоким содержанием К обогащен цезием, пониженной конц-ии К в ахондрите Pasamonte отвечает меньшее кол-во Cs.

**39205. Химическая метеорология. Новый раздел в метеорологии.** Миякэ, Сугиура (Miyake Y., Sugiura Y.), *Кагаку*, 1957, 27, № 11, 547—552 (японск.)

**39206. Текущие сведения о составе воздуха и осадков.** Х.— (Current data on chemical composition of air and precipitation. X.—), *Tellus*, 1957, 9, № 3, 423—427 (англ.)

**39207. Возраст Земли и Вселенной.** Эпик (The age of the Earth and the Universe. Öpik E. J.), *Discovery*, 1957, 18, № 11, 487 (англ.)

Дискуссионная статья. Ответ автора на ряд замечаний редактора по поводу статьи, опубликованной ранее (РЖАстр, 1956, 6961).

**39208. Радиогеофизика и возраст Земли.** Э (Radio-geophysique et âge de la terre. Hee A. M.-me), *Age*, 1957, № 7, 27—37 (франц.)

**39209. Геохимическая гипотеза строения Земли.** Капустинский (A geochemical hypothesis of the Earth's structure. Kapustinsky A. F.), *Nature*, 1957, 180, № 4597, 1245—1246 (англ.)

Кратко изложена гипотеза о внутреннем строении Земли из предпосылки изменения свойств в-ва под действием высоких давлений. Земной шар состоит из трех геосфер: перисферы до глубины 60—120 км, интерсферы до глубины 2900 км, характеризующейся атомами с вырожденными хим. свойствами, и центрисферы — области единой металлизированной плазмы.

**39210. Данные об абсолютном возрасте Цавского интрузива.** Малхасян Э. Г., Докл. АН АрмССР, 1957, 25, № 4, 219—220

С помощью Аг-метода измерен абс. возраст породы первой фазы интрузивного внедрения, равный 132—135 млн. лет, и породы второй фазы интрузивного внедрения (розовые граниты), равный 130 млн. лет. На основании полученных данных породы Цавского интрузива отнесены к нижнему мелу. Сделан вывод, что нижний мел на Малом Кавказе был эпохой тектонич. покоя и только перед сеноманской трансгрессией между аптом и альбом начала проявляться австрийская орогенич. фаза, с которой можно связывать внедрение Цавского интрузива.

**39211. Альфа-свинцовый возраст некоторых гранитов из Нью-Гэмпшира.** Лайонс, Джафф, Готфрид, Уэринг (Lead-alpha ages of some New Hampshire granites. Lyons J. B., Jaffe H. W., Gottfried D., Waring C. L.), *Amer. J. Sci.*, 1957, 255, № 8, 527—546 (англ.)

Приведены данные по определению возраста пород из 7 районов на основании исследования 39 обр. цир-

кона, 5 обр. монацита, 1 чевкинита и 1 ксенотима (в том числе новые определения для 25 образцов). Возраст определялся по методу Ларсена (Larsen E. S. Jr, *Geol. Soc. America Bull.*, 1952, 63, 1045—1050) с поправкой на материнский распад U и Th. Пределы содержания (в 10—4%): Pb 9,5—8,30, U 186—2770. Средние значения возраста (в млн. лет.): Хайландкрофт (поздний ордовик)  $385 \pm 27$ , Оливериян (средний девон)  $311 \pm 26$ , Нью-Гэмпшир (средний девон)  $296 \pm 29$ , ю.-з. Нью-Гэмпшир (средний девон)  $294 \pm 12$ , Уайт-Маунтин (пермь-триас)  $186 \pm 14$ , Мэн и Нью-Брансуик (средний девон)  $315 \pm 11$  млн. лет.

**39212. Фракционирование изотопов серы в природе.** Сакаи (Fractionation of sulphur isotopes in nature. Sakai Hitoshi), *Geochim. et cosmochim. acta*, 1957, 12, № 1-2, 150—169 (англ.)

Измерены изотопные отношения  $S^{34}:S^{32}$  в образцах различного происхождения из Японии. Величины отношения: в 36 обр. сульфидных минералов от 0,04438 до 0,00004 до 0,04542  $\pm$  0,00004, 10 обр. вторичных сульфатов 0,04406—0,04521, 7 обр.  $H_2S$  из фумарол 0,04461—0,04491, 15 обр. серы из горячих источников и рудников 0,04460—0,04517, 2 обр.  $SO_2$  из фумарол 0,04478 и 0,04586, 6 обр. сульфатов из горячих источников и хокутолита 0,04542—0,04606, 14 обр. сульфатов магматич. происхождения 0,04476—0,04638, 2 обр. сульфатов морской воды 0,04562 и 0,04598. Определены возможные т-ры образования сульфатов и  $SO_2$  75—140° для сульфатов в горячих источниках, 140—900° для  $SO_2$  в вулканич. фумаролах, 120—360° для сульфатов эпitherмальных рудных месторождений Японии. Обсуждаются процессы, благодаря которым происходит фракционирование изотопов серы.

**39213. К вопросу спектрографического определения урана.** Тонани, Кокко, Серрини (Osservazioni sulla rivelazione spettrografica dell'uranio. Tonani F., Cocco G., Serrini G.), *Atti «Fondaz. Giorgio Ronchi»*, 1957, 12, № 5, 486—495 (итал.; рез. англ.)

Изучена возможность применения спектрального анализа для исследования урансодержащих минералов и распределения U в рудах. Рассмотрено влияние носителя, в частности  $PbCl_2$ , на испарение U. Практич. пределы чувствительности определения  $U_3O_8$  равны по линии U 4341,7 Å  $1,5 \cdot 10^{-2}$  %, а по линии U 4244,4 Å  $3 \cdot 10^{-2}$  %.

**39214. Урансодержащие магнетит-гематитовые отложения на руднике Принс, графство Линкольн, Нью-Мексико.** Рамдор (Uraniferous magnetite-hematite deposit at the Prince mine, Lincoln County, New Mexico. Ramdohr P.), *Econ Geol.*, 1957, 52, № 3, 322 (англ.)

Дискуссионная статья. См. РЖХим, 1957, 26555.

**39215. Присутствие приорита в горах Кибара и фергусонита в Руанда-Урунди (известных ранее как иттрокразиты).** Ван-Вамбеке (Présence de priorité dans les monts Kibara et de Fergusonite au Ruanda. (Ancienne appellation des deux minéraux: yttrorcasite). Van Wambeke L.), *Bull. Soc. belge géol.*, 1957, 66, № 1, 35—53 (франц.)

Радиоактивный минерал приорит обнаружен в месторождении касситерита Митваба на севере Катанги (Африка). Он локализован главным образом в высокотемпературных гидротермальных оловосодержащих жилах и ассоциирует с касситеритом, арсенопиритом, пиритом, молибденитом, халькопиритом, сфалеритом, галенитом, ильменитом и рутилом. Минерал метамиктный; цвет черный; излом раковистый; уд. в 4,75. Размер кристаллов 2—3 см. С поверхности они покрыты



желтоватым слоем продуктов изменения. Наиболее развиты кристаллографич. формы (010), (110), (210) и (011). Флуоресцентный рентгенографич. анализ дал следующие результаты: главные элементы — Ti, Nb, Ta, V, U, Th, Tl, Tb > Ta; элементы с содержанием 1—3% — Er, Yb, Pb; с содержанием 0,01—1% — Sn, Dy, Gd, Ho, Sm, Tb, Nd, Hf, Zr, Ce, La, Sr. В измененной, менее радиоактивной части минерала наблюдается заметное обогащение радиогенным Pb. Дифракционный рентгеновский спектр получен после нагревания минерала на воздухе при 950° в течение 20 час. Спектр типичен для ряда эшнит — приорит. На кривой дифференциального термич. анализа наблюдаются 2 максимума, соответствующие 320 и 720°. Ф-ла минерала:  $(Y, Er, Ca, Fe, Th, U)(Ti, Nb, Ta)_2O_6$  при  $Nb > Ta$  и  $\Sigma Y \gg \Sigma Ce$ . Фергусонит встречается в виде бесформенных образований черного цвета с раковистым изломом. Минерал метамиктный. Он ассоциирует с мусковитом и альбитом, что указывает на его магматич. происхождение. Уд. в. 5,56. По данным флуоресцентного рентгеновского анализа, главные элементы — Nb, Ta, Ti, Y, U, Th, Fe; элементы с содержанием < 1% — Sn, Dy, Gd, Ho, Sm, Tb, Nd, Ce, La, Zr, Hf. Получена рентгенограмма после нагревания минерала до 900° в течение нескольких часов. Она типична для ряда фергусонит — форманит. Хим. ф-ла минерала:  $(Y, Er, Fe, Th, U)(Tb, Ta, Ti)_2O_6$  при  $Nb > Ta$  и  $U > Th$ .

Л. Афанасьев

**39216. Химические поиски. Блум, Уолтон (Chemical prospecting. Bloom Harold, Walton Harold F.), Scient. Amer., 1957, 197, № 1, 41—47 (англ.)**

Полурядная статья о новых методах геохим. поисков рудных ископаемых и главным образом урана.

Г. Воробьев

**39217. Присутствие шеелита в золотосной жиле близ Амбазака (От-Вьенн). Жефруа, Лаффорж (Présence de scheelite dans un filon aurifère près d'Ambazac (Haute-Vienne). Geffroy J., Lafforgue P.), Bull. Soc. franc. minéral. et cristallogr., 1957, 80, № 7, 402—405 (франц.)**

Исследованная жила является одной из многочисленных золотосных жил в метаморфич. формациях, окружающих с ю.-в. гранулитовый батолит гор Амбазака. В ассоциации с золотом были обнаружены арсенопирит, пирит, сфалерит, халькопирит, галенит, антимонит. Вместе с этим классич. для золота комплексом в некоторых образцах был найден шеелит, присутствие которого позволяет установить родство высокотемпературными месторождениями, связанными с эволюцией верхних частей гранулитового батолита. Они могут быть разделены на 3 типа: 1) калиевые пегматиты с акцессорными вольфрамитом и касситеритом, 2) Sn-W-содержащие жилы с касситеритом, вольфрамом и арсенопиритом, иногда с поздним шеелитом и 3) золотосные жилы, локализованные в метаморфич. породах, с довольно однообразным парагенезом, но содержащие иногда немного шеелита.

В. Красинцева

**39218. Современные сведения о теории рудообразования. Эдуардс (The present state of knowledge and theories of ore genesis. Edwards A. B.), Proc. Australas. Inst. Mining and Metallurgy, 1956, № 177, 69, 116 (англ.)**

Обзор. Библ. 72 назв.

Т. Ионас

**39219. Теплота и температура рудоотложения. Салливан (Heat and temperature in ore deposition. Sullivan C. J.), Econ Geol., 1957, 52, № 1, 5—24 (англ.)**

Выдвигается положение о том, что температурная зональность и парагенезис минералов отражают термальную устойчивость различных групп минералов в

твердом состоянии, а не относительную растворимость их в воде. р-рах. Минералы, имеющие более высокие теплоты образования, образуются при более высокой т-ре. Распределение электроположительных элементов среди металлической, сульфидной и силикатной фаз контролируется свободными энергиями образования соответствующих сульфидов и силикатов. Важное значение в процессе рудоотложения имеет электродный потенциал элемента, который возрастает параллельно термальной устойчивости соединений. Точка плавления металлов, как указатель термальной устойчивости, выше для металлов с преобладающими металлич. связями и ниже для металлов с более сложными связями. Устанавливается связь между летучестью сульфидов и их распределением в температурных зонах. Это свидетельствует, что руды переносятся в виде паров, а не в виде р-ров. Имеется зависимость между твердостью, точкой плавления, теплоемкостью и термальной устойчивостью элементов. Различные компоненты сульфидных и металлич. фаций управляются одними и теми же законами. Наиболее благоприятными вмещающими для руд породами являются породы, наиболее активные при р-циях с рудообразующими элементами. Хим. активация пород определяется т-рой, но не пористостью. Давление, как и т-ра, играет важную роль в процессах хим. активации и также воздействует на точки плавления. Р-ции и движение элементов в земной коре главным образом зависят от теплоты, т-ры, давления и хим. градиента. Рудные формации рассматриваются в аспекте этих р-ций и движения.

И. Лапова

**39220. Кингит (гидратированный фосфат алюминия) — новый минерал из Робертстауна, Южная Австралия. Норриш, Роджерс, Шаптер (Kingite, a new hydrated aluminium phosphate mineral from Robertstown, South Australia. Norrish K., Rogers Lillian E. R., Shapter R. E.), Mineral Mag., 1957, 31, № 236, 351—357 (англ.)**

На основе материалов по фосфатным минералам в связи с почвенными фосфатами, собранных геологом Кингом (Горный департамент Южной Австралии), идентифицированы 2 близких новых минерала —  $Al_2O_3 \cdot Al(OH)_3 \cdot P_2O_5 \cdot 9H_2O$  (кингит) и  $Al_2O_3 \cdot Al(OH)_3 \cdot P_2O_5 \cdot 4H_2O$  (мета-кингит). Место нахождения: район Робертстауна, центральная провинция, графство Бурра. Кингит встречается в виде сравнительно чистых белых стяжений диаметром до 5 см в фосфатных отложениях. Ассоциирующие минералы этих отложений: вивинанит, фторапатит (коллофан), лейкофосфит. Вмещающие породы — кембрийские и верхнекембрийские известняки. Происхождение фосфатов, предположительно, супергенное, в результате циркуляции метеорных вод по сбросовым трещинам и брекчиям в третичное время. Физ. свойства кингита: показатель преломления 1,514, уд. вес. (по трем определениям) 2,21—2,30. При нагревании до 120° минерал теряет 10% своего веса (в высушенном состоянии — при 98°) и переходит в новую фазу — мета-кингит. При 160° наступает аморфное состояние, а при 410° имеет место смесь  $AlPO_4 + Al_2O_3$ . Результаты хим. анализов кингита, мета-кингита при 154° и 163°, соответственно (в %):  $Al_2O_3$  31,92; 38,67; 40,23;  $P_2O_5$  28,63; 35,05; 36,46;  $Na_2O$  0,47; —; —;  $K_2O$  0,01; —; —; F 0,84; —; —; Cl следы; —; —; п. п. п. 36,52; 26,29; 23,30; потеря при 110° 2,71; —; —; нерастворимый остаток 0,02; —; —; сумма 101,12 (100,00): (100,00). Получены дифференциальная термич. кривая и рентгенограммы обеих модификаций.

Г. Воробьев

**39221. О титанитах из Граубюнден. Исследование кристаллов из Муотта-Нера и Тобель-Дрэн. Вейбель (Über Titanit von Graubünden. Untersuchungen an Kristallen von der Muotta Naira und vom Tobel**

Drun. Weibel Max), Heidelberg Beitr. Mineral. und Petrogr., 1957, 5, № 4, 373—378 (нем.)

Установлен хим. состав кристаллов титанита из амфиболитовых пород в Швейцарских Альпах (в %):  $\text{SiO}_2$  30,7; 30,9;  $\text{TiO}_2$  37,7; 36,9;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  2,2; 2,6;  $\text{FeO}$  0,29; 0,43;  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  0,02; 0,04;  $\text{CaO}$  28,6; 28,8;  $\text{Na}_2\text{O}$  0,02, 0,02;  $\text{Tr} < 0,1$ ;  $< 0,1$ ;  $\text{H}_2\text{O}$  0,3, 0,4;  $\text{F}$  0,25, 0,40, сумма (с поправкой на  $\text{F}$ ) 100,0; 100,2. Определены оптич. свойства кристаллов. Резко различная окраска титанитов вызвана колебаниями в содержании  $\text{Fe}$  и степени окисления.

Т. Ионас  
39222. Термометрические исследования включений в зонарном кристалле кварца с Памира. Пушкина З. Н., Яковлева Г. Я., Тр. Всес. н.-и. ин-та пьезооптики. минеральн. сырья, 1957, 1, № 2, 169—170

В поперечной пластинке кристалла обнаружены 3 зоны различной окраски, на границах которых наблюдаются включения гематита; каждая зона делится на несколько подзон с разными жидкими много- и двухфазовыми включениями. По данным термометрич. изучения, кварц начал кристаллизоваться при  $400^\circ$  из сильно насыщ. хлоридами р-ров. В процессе образования внутренней зоны т-ра р-ра снизилась до  $242^\circ$ , а средней зоны — до  $225^\circ$ . С началом кристаллизации внешней зоны при  $225$ — $219^\circ$  происходило интенсивное выпадение гематита. В конце образования этой зоны, при  $206^\circ$ , вновь поступили высокотемпературные порции р-ров, с которыми связано залечивание трещин и выпадение на грани кристалла гематита и кальцита. Рост последней подзоны происходил при миним. т-ре  $167$ — $152^\circ$ . Таким образом, зонарное строение связано с колебаниями т-р. С учетом поправок на давление ( $30$ — $45^\circ$ ), общая т-ра роста кристалла составляла  $430$ — $190^\circ$ .

Г. Воробьев

39223. О составе жидких включений в кристаллах горного хрусталя Южного Урала. Лисицын А. Е., Малинко С. В., Тр. Всес. н.-и. ин-та пьезооптики. минеральн. сырья, 1957, 1, № 2, 161—163

В кварцевых жилах, приуроченных к экзо- и эндо-контактам герцинских гранитоидных массивов в метаморфизованной осадочно-эффузивной толще ордовика и карбона, отобраны кристаллы горного хрусталя с двух- и трехфазовыми включениями. Кол-во жидкой  $\text{CO}_2$  во включениях  $3$ — $90$  об. %. Твердая фаза представлена галитом, сильвинитом и карбонатом неизвестного состава. В сухих остатках фильтрата водн. вытяжек спектральный анализ обнаружил присутствие  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Si}$ , в малых кол-вах  $\text{Al}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Sr}$ , при соотношении  $\text{Na} \geq \text{K} \geq \text{Ca} \geq \text{Mg}$  и  $\text{Si} < \text{K}$ . По данным микрохим. анализов,  $\text{Na}^+ + \text{K}^+ \geq \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ , при этом  $\text{Ca} \gg \text{Mg}$ ; из анионов присутствуют  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$  —  $\text{SO}_4^{2-}$  (в разных соотношениях). Таким образом, включения могут содержать следующие растворимые соли:  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{SiO}_3$ . Обсуждаются возможные причины колебаний состава включений в кристаллах из различных месторождений.

Г. Воробьев

39224. Трона, тенардит и мирабилит в Флегрейских полях. Синно (Trona, thenardite e mirabilite nei Campi Flegrei. Sinno Renato), Period. mineral., 1957, 26, № 1, 1—12 (итал.; рез. франц.)

Описаны 3 месторождения названных минералов, впервые обнаруженные в районе Флегрейских полей. Хим. состав соли, обогащенной тронной (I) (в %): нерастворимый остаток 3,10,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0,44,  $\text{CaO}$  0,76,  $\text{MgO}$  1,24,  $\text{Na}_2\text{O}$  35,62,  $\text{K}_2\text{O}$  0,37,  $\text{CO}_2$  32,10,  $\text{SO}_3$  3,20,  $\text{Cl}_2$  3,40;  $\text{H}_2\text{O}$  20,76, сумма ( $\text{O}=\text{Cl}_2$ ) 100,19. Фазовый состав (в %):  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  82,30,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  7,70,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  2,85,  $\text{NaCl}$  2,84,  $\text{KCl}$  0,32,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0,44, нерастворимый остаток 3,10. Для объяснения происхождения I автор предлагает 2 гипотезы. 1. Соли осад-

лись из р-ров: вода, гидролизующая при высокой т-ре щелочи из плагиоклазов, вулканич. пород, образовала гидраты  $\text{Na}$  и  $\text{K}$ . В среде с недостатком или избытком углекислоты  $\text{NaOH}$  превращается в  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  или  $\text{NaHCO}_3$ . Увеличение кол-ва  $\text{CO}_2$  в р-ре смещает равновесие в сторону частичного образования  $\text{NaHCO}_3$ , который вместе с  $\text{NaCO}_3$  дает I. Образующийся  $\text{KHCO}_3$  вследствие большей растворимости, чем  $\text{NaHCO}_3$ , растворяется и вымывается, оставаясь в отложении в виде следов. 2. Вследствие гидролизующего действия воды, содержащей  $\text{SO}_2$ , на щелочи изверженных пород получается  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , переходящий в  $\text{Na}_2\text{S}$  в присутствии восстанавливающего в-ва и с  $\text{CO}_2$  дающий  $\text{NaHCO}_3$ , из которого образуется I. Хим. анализ пробы, обогащенной тенардитом (II) (в %):  $\text{Na}_2\text{O}$  35,98,  $\text{K}_2\text{O}$  0,62,  $\text{CaO}$  3,70,  $\text{MgO}$  0,60,  $\text{SO}_3$  50,50,  $\text{CO}_2$  0,60,  $\text{Cl}_2$  2,80,  $\text{H}_2\text{O}$  6,18, сумма ( $\text{O}=\text{Cl}_2$ ) 100,28. Фазовый состав (в %):  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  77,95,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  3,45,  $\text{NaCl}$  2,40,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  11,40,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  3,80. Происхождение II связано с гидролизующим действием воды и  $\text{SO}_2$  на щел. и щел.-зем. основания вулканич. пород с последующим образованием сульфатов и их осаждением вследствие испарения р-ра. Хим. анализ пробы с мирабилитом (III) (в %):  $\text{Na}_2\text{O}$  17,05,  $\text{K}_2\text{O}$  0,90,  $\text{CaO}$  1,50,  $\text{MgO}$  1,70,  $\text{SO}_3$  24,25,  $\text{CO}_2$  0,47,  $\text{Cl}_2$  2,21,  $\text{H}_2\text{O}$  50,20, нерастворимый остаток 2,60, сумма ( $\text{O}=\text{Cl}_2$ ) 100,33. Фазовый состав (в %):  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  76,00,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  5,20,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  10,40,  $\text{NaCl}$  1,80,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  2,90, нерастворимый остаток 2,60. II и III имеют одинаковое происхождение и отличаются только кол-вом содержащейся воды, в зависимости от среды, в которой они образовались. В местности, где найден II, первичным образованием, осадившимся из р-ра, был III, который от теплового действия солнечных лучей превратился в II (при т-ре  $34^\circ$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$  растворяется в своей кристаллизационной воде). В рассмотренных условиях образуются только натриевые соли, потому что карбонаты  $\text{K}$  вследствие более легкой растворимости вымываются и уносятся, а сульфаты  $\text{K}$  образуют двойные соли  $\text{K}$  и  $\text{Al}$ , мало растворимые и не дающие новых образований.

Н. Халатова

39225. Парагенезис граната в чарноките, эндербите и родственных гранулитях. Хауи, Субраманьям (The paragenesis of garnet in charnockite, enderbite, and related granulites. Howie R. A., Subramaniam A. P.), Mineral. Mag., 1957, 31, № 238, 565—586 (англ.)

Приведено петрографич. описание гранатосодержащих кислых пород чарнокитовой серии из района южного Мадраса (Индия). Среди пород распространены гранатовые эндербиты, пироксеновые гранулиты, кондалиты и лептиты, для которых приводятся 6 новых хим. анализов. Специфичными минералами этих пород являются ромб. пироксены (гиперстены) и красные гранаты. Пределы состава пироксенов (по 5 анализам, в %):  $\text{SiO}_2$  50,05—47,33,  $\text{TiO}_2$  0,30—0,11,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  4,08—1,37,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0,68—1,84,  $\text{FeO}$  27,50—39,41,  $\text{MnO}$  0,27—0,94,  $\text{MgO}$  16,51—8,02,  $\text{CaO}$  0,46—1,38,  $\text{Na}_2\text{O}$  0,01—0,10,  $\text{K}_2\text{O}$  0,0—0,03,  $\text{H}_2\text{O}^+$  0,0—0,07,  $\text{H}_2\text{O}^-$  0,04—0,23. Гранаты, представляющие смесь главным образом альмандина и пирропа, имеют размер кристаллич. ячейки  $a$  11,507—11,594 Å; хим. состав их по 8 новым анализам варьирует в пределах (в %):  $\text{SiO}_2$  37,65—39,21,  $\text{TiO}_2$  0,03—0,11,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  20,87—22,42,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0,85—1,98,  $\text{FeO}$  25,20—28,48,  $\text{MnO}$  0,45—1,10,  $\text{MgO}$  3,74—11,38,  $\text{CaO}$  0,77—7,16,  $\text{Na}_2\text{O}$  0,0—0,11,  $\text{K}_2\text{O}$  0,0—0,04,  $\text{H}_2\text{O}^+$  0,0—0,04,  $\text{H}_2\text{O}^-$  0,02—0,09. Авторы считают, что состав гранатов связан с общим химизмом пород чарнокитовой серии.

В. Кудряшова

39226. Изучение пирита. I. Электролитическое травление. Судзуки (Suzuki Tetsuo), Гансэки кобуцу когэ каккайси, J. Japan. Assoc. Mineral., Petrol.



and Econ. Geologists, 1957, 41, № 5, 185—191 (японск.; рез. англ.)

Поверхность пирита протравливалась методом электролитич. травления. Образовавшийся макрозональный структурный узор отражает внутреннюю неоднородность минерала и соответствует зонам нарастания кристалла. Метод позволяет изучать внутреннюю структуру и характер роста минерала. И. Задорожный 39227. Урансодержащий пироксид в Тапира, округ Сакраменто, Минас-Жерис, Бразилия. Родригеш, Бранку (Pirocloro uranifero em Tapira, município de Sacramento M. G. Rodrigues, Branco José Jaime), Rev. Escola Minas, 1957, 21, № 1, 18—21 (порт.)

Приведена краткая геолого-экономич. характеристика месторождения пироксидов. Минералогич. состав руд (в %): пироксид 9,10, Zr-содержащие минералы 4,66, магнетит, 30,16, лимонит 26,10, апатит 6,66, барит 7,33, кристолиталлич. кремнезем 18,50, сумма 102,51. По данным 4 хим. анализов, руды содержат до 42,15% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, до 11,81% BaO, до 11,37% TiO<sub>2</sub>, до 6,59% Th<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, до 0,91% U<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, до 1,39% ThO<sub>2</sub>, а также Pb, P, F, Zr и другие элементы. Приведены геологич. разрез и радиометрич. карта. Г. Воробьев

39228. Диаграммы корреляции химического состава гранатов с размерами кристаллической решетки и показателем преломления. Срираматас (Diagrams for the correlation of unit cell edges and refractive indices with the chemical composition of garnets. Sri Ramadas A.), Amer. Mineralogist, 1957, 42, № 3-4, 294—298 (англ.)

Любой гранат является изоморфной смесью 5 различных гранатовых молекул: альмандина, спессартина, пиропа,grossуляра и андрагита. Предлагается треугольная диаграмма изменения размеров кристаллич. решетки и показателя преломления в зависимости от соотношения в природном гранате трех компонентов из пяти. Зная по данным рентгеновского анализа размеры элементарной ячейки, а по данным иммерсионного изучения — показатель преломления, по диаграмме можно определить состав граната. Г. Волков

39229. Дискуссия по статье: Пацал «К проблеме влияния «лантанидного сжатия» на геохимию гафния, тантала и вольфрама». Новак, Кутина. Ответ автора (Poznamky k clanku Zdr. Pacala: prispevek k problemu vlivu «lanthanidove kontrakce» na geochemii hafnia, tantalu a wolframu. Vestnik UUG, 32 41—47, 1957. Novak Jiri, Kutina Jan), Vest. Ustred. ustavu geol., 1957, 32, № 5, 356—358 (чешск.)

К РЖХим, 1957, 68623. Авторы не согласны с подобной трактовкой «лантанидного сжатия», искажающей, по их мнению, положения Ранкамы и Сахамы, в частности по вопросу рассматривания пары Ag—Au. Приводится также ответ Пацала на эти возражения. Р. Хмельницкий

39230. Марганец как микроэлемент в триасовых известняках и доломитах Восточных Карпат. Савул, Мовилану (Manganul ca element minor in calcarele si dolomitele triasice din Carpatii orientali. Savul M., Movileanu A.), Studii si cercetari stiint. Acad. RPR Fil. Iasi. Chim., 1956, 7, № 1, 159—179 (рум.; рез. русск., франц.)

Химическим методом определено содержание MnO и FeO (соответственно, в %) в 28 обр. триасовых известняков (I) 0,0012—0,0545, 0,13—0,80, в 71 обр. триасовых доломитов (II) 0,0023—0,0809, 0,38—1,57, в 4 обр. эоценовых I 0,0039—0,0135, 0,10—0,37; в 13 обр. кристаллич. I и II 0,0040—0,0724, 0,30—2,76. Среднее арифметич. содержание MnO в I 0,0123, а в II 0,0190. Среднее отношение FeO: MnO в I 25,3, в II 41,8. Статистич. кривые частоты содержания MnO в I и II асимметричны,

ны, с максимумами 0—50·10<sup>-4</sup>% MnO для I и 50—100·10<sup>-4</sup>% MnO для триасовых II. Логнормальные кривые содержания MnO симметричны. В условиях происхождения данных пород pH > 7,8, а Eh в зонах движения воды имело значение > 0, в зонах подвижности от —0,2 до 0,3. В условиях pH > 7,8 и Eh > 0 не произошло осаждения Mn ни в виде окисла, ни в виде сульфида, но он изоморфно вошел в решетку карбонатов. Происхождение MnO и Fe биогенетическое. Р. Хмельницкий

39231. О новом рудопроявлении кобальта в Эйнсбеле, Южный Банат (RNP). Суперчану (Über das neue Kobaltersvorkommen von Eibenthal im südlichen Banat. Superceanu C.), Neues Jahrb. Mineral. Monatsh., 1957, № 7-8, 149—165 (нем.)

Описано Со-оруденение, связанное с массивом серпентинизированных дунитов. Оруденение принадлежит к мезотермальному типу и представлено карбонатными жилами с сульфидными и арсенидами Ni и Co, образованными остаточными гидротермальными р-рами, богатыми Mg. Выделяется 4 группы парagenезисов: 1. Ликвидо-магматический (первоначальный дунит): хромит, магнетит I, оливин, пентландит, халькопирит, пирротин. 2. Автоматоморфич. фаза (серпентинизация дунита): антитерит, магнетит II, никелин, брейтгаузит, хризотил. 3. Мезотермальный (собственно Со-оруденение): саффлорит I, брейтгаузит, цинковая обманка, халькопирит I, галенит, халькопирит II, никелин, саффлорит II, магнетит, марказит, доломит, кальцит, анкерит и сидерит, скрытокристаллич. серпентин. 4. Гипергенный: ковеллин, халькозин, церуссит, кальцит, хлорит, тальк, магнезит, гетит, лимонит. В рудных жилах проявляется отчетливая зональность. Характерной особенностью руд, по сравнению с классич. месторождениями, является полное отсутствие минералов Ag и Bi. В. Юдина

39232. О миграции молибдена в зоне гипергенеза. Виноградов В. И., Геохимия, 1957, № 2, 120—126 (рез. англ.)

Колориметрическим способом определено содержание Mo в природных водах районов скарновых W-месторождений Лянгар (хребет Ак-Тау) и Тыры-Ау (Сев. Кавказ) и небольшого рудопроявления Янгоян (Кураминский хребет) соответственно (в г/л): 1,2—7,5·10<sup>-5</sup>, 1·10<sup>-4</sup>—1,5·10<sup>-2</sup>, 9·10<sup>-6</sup>—1,2·10<sup>-3</sup>. На всех месторождениях тип вод гидрокарбонатнокальциевый, pH 6,8—7,5, минерализация до 0,5 г/л. Связь между хим. составом воды и содержанием в нем Mo не установлена. Содержание Mo в водах в стороне от месторождений не превышает 3·10<sup>-6</sup> г/л. Вероятно, увеличение концентрации Mo происходит за счет окисления молибденита растворенным в воде O<sub>2</sub>. Миграция Mo в зоне гипергенеза может быть использована для гидрохим. поисков месторождений Mo. Т. Ионин

39233. Медь, цинк и свинец, как микроэлементы в известняках и доломитах Восточных Карпат. Савул, Абаби (Cuprul, zincul si plumbul ca elemente minore in calcarele si dolomitele din carpatii orientali. Savul M., Ababi V.), Studii si cercetari stiint. Acad. RPR Fil. Iasi. Chim., 1956, 7, № 1, 181—200 (рум.; рез. русск., франц.)

На основании хим. анализа 31 обр. исследованы содержание, способность к миграции и распределение Cu, Zn и Pb. Обычные предельные концентрации (в %): Cu 8,8·10<sup>-3</sup> (в двух обр. 1,75·10<sup>-2</sup> и 1,05·10<sup>-2</sup>), Zn 5,2·10<sup>-3</sup>, Pb 5,6·10<sup>-3</sup> (в одном обр. 1,9·10<sup>-2</sup>). Известняки и доломиты не отличаются друг от друга по кол-ву микроэлементов. Кривые частоты этих элементов не симметричны и показывают максимумы ниже арифметич. средних величин. Отношение Zn: Pb почти постоянно и в среднем равно 1,63. Относительно высокая подвижность Cu приводит в ряде случаев к ре-

тому увеличению его концентрации. Сделан вывод о биогеотехнич. происхождении данных микроэлементов.

Р. Хмельницкий

39234. К геохимии углерода в сибирских траппах и в некоторых других основных горных породах СССР. Лебедев А. П., Геохимия, 1957, № 2, 161—165 (рез. англ.).

Содержание свободного С в оливиновых диабазах нормального ряда, диабаз-пегматитах, диабазах гибридного ряда, автотоморфизованных диабазах и туфах базальтового состава (Восточная Сибирь) соответственно (в %): 0,010—0,038, 0,012—0,034, 0,041—0,148, 0,012—0,078. Видимые зерна графита или других минералов С в траппах отсутствуют. По-видимому, свободный С присутствует в них в очень тонкодисперсном состоянии. Содержание свободного С в габбро, пироксенитах и амфиболитах, диабазах и тешенитах (массив Яшинг-Нер, Сев. Урал), анортозитах и норитах, жильных пироксенитах, жильных лампорфирах (массив Джугджур), перидотитах (Прионежье) и гарцбургитолерцолитах (Южн. Урал) соответственно (в %): 0,008—0,018; 0,004—0,010; 0,008—0,028; ~ 0,020; 0,044; 0,036; следы — 0,380; 0,090—0,140. Повышенное содержание С в магмах сибирских траппов и кимберлитов объясняется особенностями химизма трапповой магмы, которая уже на значительной глубине была обогащена С. По среднему содержанию свободного С изученные породы распределяются (в %): базиты 0,010—0,25, траппы 0,020—0,040, гипербазиты 0,060—0,100. В первой и второй группах происходит накопление С в процессе эволюции магматич. расплава.

Т. Ионас

39235. О соотношениях количественно-минерального и химического состава гранитоидов. Соболев Р. Н., Вестн. Моск. ун-та. Сер. биол. почвовед., геол., геогр., 1957, № 1, 219—227

13 хим. анализов гранитоидов сравнивали с количественно-минер. подсчетами шлифов, сделанных из тех же образцов, путем пересчета и проектирования полученных данных по методу Е. А. Кузнецова (Вестн. Моск. ун-та, 1947, № 3). При массовой обработке петрографич. материала отдается предпочтение количественно-минер. подсчетам составов горных пород, гетерогенность которых исключается. Для контроля полученных материалов и выводов следует проводить хим. анализы.

Т. Ионас

39236. Геохимия некоторых серий изверженных пород. III. Нокколдс, Аллен (The geochemistry of some igneous rock series — III. Nockolds S. R., Allen R.), Geochim. et cosmochim. acta, 1956, 9, № 1-2, 34—77 (англ.).

По литературным данным приведено 149 анализов на содержание Si, Al, Ti, Fe(3+), Fe(2+), Mg, Na, Ca, K и рассеянных элементов P, Ga, Cr, V, Li, Ni, Co, Se, Zr, Mn, Y, Sr, Pb, Ba, Rb, La, Mo, Be в толеитовых породах лав вулкана Хаконе и прилегающей области, долеритах Карру, третичных породах Британской провинции, силле Нортфилд и толеитовых базальтах Гавайских о-вов и Оаху. Определены отношения Cr/Mg, Cr/Fe, V/Mg, V/Fe, Li/Mg, Ni/Mg, Co/Mg, Co/Fe, Fe/Mg, Y/Ca, Sr/Ca, Sr/Ca + K, Ba/K, Rb/K. Рассмотрены изменения содержания и приведены вариационные диаграммы, учитывающие соотношения K, Fe(3+) + Fe(2+), Mg, Ca, Na и щелочности в породах. Сопоставлено содержание всех указанных выше элементов в шести родственных типах толеитовой магмы. Часть II см. РЖХим, 1955, 13823.

Т. Ионас

39237. О плавлении изверженных пород и, в частности, гранита. Уайарт, Сабатье (Sur la fusion des roches éruptives et en particulier du granite. Wyart J., Sabatier G.), Bull. Soc. franç. minéral. et cristallogr., 1957, 80, № 7, 399—401 (франц.).

Производились опыты плавления изверженных пород под давлением воды в автоклавах из кобальт-никель хромового сплава. Приводится чертеж автоклава; внутренний объем составляет 40 см<sup>3</sup>. Для опытов были взяты 6 образцов изверженных пород различного состава от основных до кислых: базальтоливин (SiO<sub>2</sub> — 45%), трахит кальцево-щелочной (SiO<sub>2</sub> — 51,41%), андезит (SiO<sub>2</sub> — 57,48%), трахит щелочной (SiO<sub>2</sub> — 58,30%), фonoлит-нефелин (SiO<sub>2</sub> — 58,68%), гранит (SiO<sub>2</sub> — 74,62%). Образцы (предварительно размолотые) нагревались в автоклаве при 800° и давл. 1500 б в течение 24 час. Оказалось после охлаждения, что только гранит полностью расплавился. Фonoлит расплавился только частично, а другие породы остались порошкообразными или же едва оплавившись.

В. Красинцева

39238. Клинопироксены щелочной оливино-базальтовой магмы. Уилкинсон (Clinopyroxenes of alkali olivine-basalt magma. Wilkinson J. F. G.), Amer. Mineralogist, 1956, 41, № 9—10, 724—743 (англ.).

По литературным данным рассмотрены условия кристаллизации клинопироксенов. Сравнивается поведение пироксенов толеитовой и щел. оливино-базальтовой магмы. Первые отличаются высокой подвижностью пироксеновой составляющей, большей разнообразностью ассоциаций и значительно большими вариациями в составе пироксенов. Библи. 57 назв.

Т. Ионас

39239. Жидкие включения в амигдалоидных пустотах оливинового базальта из Имацу, город Фукуока, Япония. Кокубу, Ватанабэ, Идэ (Liquid inclusions in the amygdaloidal cavities of olivine-basalt from Imazu, Hukuoka City, Japan. Kokubu Nobuhide, Watanabe Syosuke, Ide Yasusi), Кюсю дайгаку ригакубу кнй, Mem. Fac. Sci. Kyushu Univ., 1957, C2, № 4, 151—160 (англ.).

В некрообразном теле оливинового базальта разнообразны амигдалоидные пустоты заполнены агрегатами натролита, монтмориллонита и реже кальцита. Хим. состав желто-оранжевого и белого натролита и монтмориллонита соответственно (в %): SiO<sub>2</sub> 45,79; 43,80; 40,8; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 26,98; 27,01; 13,5; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,68; 0,31; 2,6; FeO не опр.; 0,32; 4,6; MgO 0,27; 0,18; 10,7; CaO 1,12; 2,30; 3,8; Na<sub>2</sub>O 13,28, 13,90; 0,1; K<sub>2</sub>O 0,17; 0,37; 0,4; H<sub>2</sub>O+ 9,73; 9,79; 8,4; H<sub>2</sub>O- 1,64; 2,58; 15,5; сумма 99,63; 100,56; 100,3; MnO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и F не определялись, TiO<sub>2</sub> в натролитах отсутствует. Приведены также хим. анализы двух разновидностей базальтов: нормальной и с пустотами. В пустотах нередко отмечаются жидкие включения, представляющие водн. р-ры хлоридов и сульфатов Na, K и Ca. Хим. состав воды (в мг/л): Na 115,0, K 53,8, Ca 15,5, Mg 5,1, Fe 2,2, Al 0,05, NH<sub>4</sub> 0,1, Cl 170,0, NO<sub>3</sub> 0,48, NO<sub>2</sub> 2,4, SO<sub>4</sub> 66,0, SiO<sub>3</sub> 1,4, P 0,01, F 0,8; pH 5,8. Жидкие включения считаются остаточной магматич. водой.

В. Кудряшова

39240. Взаимоотношения докембрийских гранитных пород северо-западного Адирондака, штат Нью-Йорк. Баддингтон (Interrelated Precambrian granitic rocks, northwest Adirondacks, New York. Buddington A. F.), Bull. Geol. Soc. America, 1957, 68, № 3, 291—306 (англ.).

Приведен 21 хим. анализ гранитных пород, в том числе: 3 широко распространенных роговообманковых микропертитовых гранитов и эквивалентных гнейсов, 9 аляскистов с содержанием кварца <42%, 8 микроклиновых гранитных гнейсов, 1 Na-гранитного гнейса, а также 3 хим. анализа биотито-кварцево-плагиоклазового гнейса. Интерпретация этих и заимствованных из литературы анализов позволяет сделать вывод, что роговообманково-микропертитовый гранит, биотито-микропертитовый аляскит и эквивалентные им гнейсы имеют магматич. происхождение. Неравномерно зернистые гранитные гнейсы и силлиманитовые



гнейсы образовались в результате частичной или полной гранитизации биотито-кварцево-плагноклазового гнейса. В. Кудряшова

**39241.** Первые результаты исследования полевопшатовых сиенитов массива Кирумба (Киву) [Бельгийское Конго]. Их метасоматическое происхождение и их радиоактивность. Денайер (Premiers résultats de l'étude des syénites feldspathoïdiques du massif de Kirumba (Kivu). Leur origine métasomatique et leur radioactivité. Denaeyer M.-E., Bull. séances. Acad. roy. sci. colon., 1957, 3, № 4, 920—922 (франц.))

Сиениты являются результатом метасоматоза слюдяных сланцев с выделением К. Привнос необходимого Na и р-ции обмена с карбонатами интерпретируются следующим у-нием:  $\text{CaCO}_3 + 2\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{CaCl}_2$ , причем подразумевается осадочное происхождение Na. Предполагается, что К, выделяющийся из сланцев, мигрирует в базальтовые вулканич. магмы, которые сами десилицированы карбонатными породами докембрия. Метасоматоз железосодержащих минералов приводит к образованию гнейз — скоплений (биотит, акмит, меланит, сфен, руды), где концентрируются частично и редкие минералы, содержащие U, Th, Ta, Ce, I и т. д.). Отсутствие механич. деформаций и обратного метаморфизма в связи с отсутствием метамиктного распада большинства радиоактивных минералов свидетельствует о сравнительно молодом возрасте сиенитов в 10 раз. богаче U, чем Th. В. Красинцева

**39242.** Ксенолиты скарнов в гранодиоритах около станции Гнивань. Родіонов, Афанасьева (Ксеноліти скарноїдів в гніванських гранодіоритах. Родіонов С. П., Афанасьева І. М.), Геологічний ж., 1957, 17, № 3, 82—88 (укр.)

Описываемый скарноподобный ксенолит из Гниванского карьера внешне представляет собой чередование кристаллич. известняка с плагноклазово-пироксеновой породой; в последней при микроскопич. изучении был выделен ряд зон, состоящих из чередующихся между собой слоев: скаполито-диопсидо-кальцитовых, диопсидо-волластонитовых и плагноклазо-скаполито-диопсидовых. Хим. анализ этой породы (в %):  $\text{SiO}_2$  44,12;  $\text{TiO}_2$  0,52;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  15,53;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0,89;  $\text{FeO}$  7,18;  $\text{MnO}$  0,11;  $\text{MgO}$  4,01;  $\text{CaO}$  21,65;  $\text{Na}_2\text{O}$  1,02;  $\text{K}_2\text{O}$  0,67;  $\text{P}_2\text{O}_5$  0,12;  $\text{H}_2\text{O}$  0,14;  $\text{CO}_2$  1,87; сумма 97,73. Из пересчета по методу Барта анализа и среднего состава габбро установлено, что в процессе метасоматоза происходил привнос ионов: Ca 123, С 25; вынос: K 1, Na 24, Mg 36, Fe 13, Al 20, Ti 2, P 1, OH 69. Скарнирование ксенолита произошло в процессе высокотемпературного метасоматоза, на что указывает оставшееся неизменным кол-во  $\text{SiO}_2$ ; первичной породой являлся доломит. Л. Флерова

**39243.** Предварительное сообщение о минералогическом исследовании гранитных пегматитов в северной части Внутренней Монголии. С. Ю. д-н, Касю тунбао, Scientia, 1957, № 3, 91—92 (кит.)

**39244.** О возрасте пегматитов Слюдянского района. Жирова В. В., Зыков С. И., Тугаринов А. И., Геохимия, 1957, № 7, 592—599 (рез. англ.)

Исследованы минералы: монацит (I), ортит (II), торит (III), бетафит (менделеевит) (IV), малакон (V) и циркон (VI). Хим. состав IV (по данным средних величин двух анализов кристалла с уд. в. 4,762, средних из 14 анализов массивного куска с уд. в. 4,716 и анализа минерала с уд. в. 4,97, в %):  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  31,70—39,46;  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  2,20—36,75;  $\text{TiO}_2$  13,55—14,04;  $\text{SiO}_2$  0,30—1,50;  $\text{UO}_2$  6,18—25,85;  $\text{UO}_3$  13,57;  $\text{ThO}_2$  0,28;  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  0,45—0,95;  $\text{La}_2\text{O}_3$  0,10—0,19;  $\text{V}_2\text{O}_5$  0,36;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0,96—1,40;  $\text{PbO}$  0,64—1,01;  $\text{FeO}$  1,06—1,12;  $\text{MnO}$  1,02;  $\text{CaO}$  11,54—14,30;  $\text{MgO}$  0,10—0,26;  $\text{K}_2\text{O}$  0,33—1,70;  $\text{Na}_2\text{O}$  0,60;  $\text{H}_2\text{O}$  2,00—3,80; Cl 0,47. Хим. состав III и ферриоранжита (соответственно в %):  $\text{SiO}_2$  16,14; 15,62;  $\text{TiO}_2$  0,03; 0,02;  $\text{ThO}_2$  45,79; 50,36;

$\text{U}_3\text{O}_8$  7,43; 2,64; TR 2,35; 2,37;  $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ta}_2\text{O}_5$  0,19; 0,19;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  2,83; —;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  12,54; 14,39;  $\text{MnO}$  0,14; —;  $\text{FeO}$  не обн.; —;  $\text{PbO}$  1,28; —;  $\text{CaO}$  0,17; 1,53;  $\text{MgO}$  0,41; 0,40;  $\text{K}_2\text{O}$  0,06; —;  $\text{Na}_2\text{O}$  0,07; —;  $\text{H}_2\text{O}$  (105°) 2,48; 2,48; п. п. п. 7,95; 7,48; сумма 99,86; —. Пределы хим. состава II (5 обр., в %):  $\text{SiO}_2$  31,25—31,82;  $\text{TiO}_2$  0,73—1,32;  $\text{ThO}_2$  1,32—2,88;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  14,01—15,24;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  4,02—6,08;  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  0,00;  $\text{Se}_2\text{O}_3$  0,00;  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  10,35—17,92;  $(\text{LaDi})_2\text{O}_3$  0,72—14,26;  $(\text{V}, \text{Er})_2\text{O}_3$  0,02—1,92;  $\text{FeO}$  9,36—11,65;  $\text{MnO}$  0,12—0,32;  $\text{CaO}$  10,98—12,18;  $\text{MgO}$  0,43—1,83;  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  0,08—0,36;  $\text{H}_2\text{O}^+$  0,76—1,47;  $\text{H}_2\text{O}$  до 2,14; S 0,04—0,14;  $\text{P}_2\text{O}_5$  0,00; F 0,00; Cl сл. В ориентированно вышланных из монокристаллов пробах определялись U, Th и Pb. Хим. анализ этих проб сопровождался микрофотографич. исследованием антишлифов и шлифов того же монокристалла. Пределы содержания в I—VI (в %): Pb 0,0081—1,34; U 0,0054—24,9; Th 0,021—8,3. Определен изотопный состав Pb. Величина возраста по изотопным отношениям  $\text{Pb}^{207} : \text{Pb}^{206}$ ,  $\text{Pb}^{206} : \text{U}^{238}$ ,  $\text{Pb}^{207} : \text{U}^{235}$ ,  $\text{Pb}^{208} : \text{Th}^{232}$  и  $\text{PbU} + \text{Th}$  лежат в пределах (в млн. лет): I 65—600, II (по анализу внутренней части кристалла) 455—600, (по краевой части) 130—600, (по анализу корочки) 225—3800, III 175—580, IV 84—500, V 265—517 (по некоторым изотопным отношениям получены отрицательные значения возраста), VI (внутренняя часть кристалла) 455—600, (краевая часть) 130—600. Сделано предположение о вероятности протекающего в природе явления изотопного обмена между Pb поровых р-ров пород и Pb, образующимся в результате радиоактивного распада U и Th в радиоактивных минералах. Для Слюдянского месторождения принято значение возраста, равное  $\sim 550 \pm \pm 50$  млн. лет. Р. Хмельницкий

**39245.** О включениях в гипсе из гидротермального месторождения Алаверды. Лесняк В. Ф., Тр. Всес. н.-и. ин-та пьезооптич. минеральн. сырья, 1957, 1, № 2, 167—168

Произведено термометрич. изучение кальцита, флюорита и гипса из различных участков Алавердского месторождения (Закавказье). Предполагается, что главная масса минералов руд выделилась из низкотемпературных и холодноводных гидротерм — при 120—50° и ниже (гипсе). Г. Воробьев

**39246.** Петрографическая характеристика и особенности минерализации Качарского месторождения. Дымкин А. М., Уч. зап. Казанск. ун-та, 1956, 116, № 12, 153—194

Месторождение контактово-метасоматич. со слабым проявлением процессов скарнообразования. Широко представлены скаполитовые породы, тесно связанные с магнетитовыми рудами. Пироксеновые и гранатовые скарны развиты незначительно. Наиболее характерными элементами являются Fe, Ti, V, P, S, Cl, Na, Ca, Si, Al. Выделены 3 основных типа минерализации. I. Дорудный (ороговикование и мраморизация), характеризующийся метаморфизмом первичных пород без существенного привноса и выноса компонентов. II. Рудный (метасоматический) с тремя стадиями: 1) высокотемпературная — скаполитовая, характеризующаяся интенсивным хлорным, натриевым и железным метасоматозом полевопшатовых пород в зоне экзоконтакта интрузива, значительным содержанием в постмагматич. р-рах Fe, Cl, Na, умеренным Ti, F, V, S, P; 2) скарновая, характеризующаяся известково-железистым и известково-магнезиально-железистым типами метасоматоза, резким содержанием в р-рах конц-ли Fe, Ti, V и Cl; 3) среднетемпературная — эпидот-альбит-актинолитовая, характеризующаяся значительным понижением подвижности Fe, Ca, Al, Si и большой подвижностью Na в альбите и OH в эпидоте и актинолите. III. Послерудный (метасоматический) — низкотемпературный тип, характеризующийся околотрещин-

ным метаморфизмом и накоплением в р-рах Ca, Si и S. Главная масса магнетитовых руд образована в скаполитовую стадию.

Т. Ионас  
39247. Некоторые генетические особенности месторождения Курумкан, выявленные с помощью минералотермометрического анализа. Лазько Е. М., Тр. Всес. н.-и. ин-та пьезооптич. минеральн. сырья, 1957, 1, № 2, 129—133

Изучены включения в кварце из хрусталоносных пород пегматитовых и кварцевых жил Верхне-Алданского района. Вмещающие породы: архейские и протерозойские гнейсы, сланцы и гранитоиды. Кварц содержит твердые включения каолина, гематита, флюорита, кальцита и хлорита; встречаются также жидкие и существенно-газовые включения. По смене в пространстве жидких включений газовыми устанавливается генетич. связь хрусталоносных жил с интрузией гранодиоритов. Отмеченная закономерность подтверждается также постепенным изменением т-ры гомогенизации и конц-ии р-ров. Происхождение кварца гидротермальное и пневматолитическое. Одновременно с образованием кварцевых полостей происходил гидротермальный метаморфизм кварцитов, вторичные включения которых сингенетичны первичным включениям в кварце.

Г. Воробьев  
39248. Режим кислотности послемагматических растворов. Коржинский Д. С., Изв. АН СССР. Сер. геол., 1957, № 12, 3—12

В послемагматических минер. месторождениях, независимо от температурных условий их образования, всегда проявляются стадии возрастающей и затем понижающейся кислотности р-ров. В статье обсуждаются возможные причины такого режима. Указывается на вероятную более быструю фильтрацию некоторых кислотных компонентов, в силу чего в фильтрационном потоке должна возникать «опережающая волна» повышенной кислотности, чем и можно объяснить повышение, а затем понижение кислотности в каждом данном сечении потока. Аналитич. путем доказано, что при повышении кислотности р-ра степень ионизации (сила) 2-валентных и особенно 3-валентных оснований возрастает быстрее, чем 1-валентных. Поэтому кислотная послемагматич. стадия в среде основных и щел. пород должна проявляться иначе, чем среди пород кислого состава. В частности, пирротинное и титано-магнетитовое оруденение в габброидах и гипербазитах и образование карбонатитов в щел. массивах может рассматриваться как проявление кислотной стадии послемагматич. процесса в среде основных и щел. пород.

Из резюме автора  
39249. Гиоролит из Кобокобо (Манизма, Бельгийское Конго). Торо (L'Huréalite de Kobokobo (Maniema, Congo Belge). Thoreau J.), Bull. cl. sci. Acad. roy. Belgique, 1957, 43, № 6, 364—368 (франц.)

Описан гиоролит — новый для Бельгийского Конго минерал. Является продуктом разложения трифилина в пегматитах Кобокобо и сопровождается темно-зеленым диоренитом. Индивидуальные кристаллы имеют размеры < 1 мм, редко > 2 мм. Произведены оптич. и кристаллографич. измерения. Рентгенографически найдены параметры решетки:  $a$  17,40,  $b$  9,06,  $c$  9,49 Å. Хим. состав (в %): FeO 9,63, MnO 34,68,  $P_2O_5$  43,98,  $H_2O$  11,14, нерастворимый остаток 1,62, сумма 101,05. Эти данные заметно расходятся с полученными для гиоролитов из других месторождений.

Л. Афанасьева  
39250. Зона окисления некоторых сульфидных месторождений Ордубадского района. Гамидов Р. С., Азерб. сәнае инстр. эсэрлэри, Тр. Азерб. индустриал-та, 1957, вып. 19, 43—47 (рез. азерб.)

Кратко описана неравномерно развитая зона окисления четырех полиметаллич. месторождений: Парагачайского, Агдаринского, Квануцкого и Ковурмада-

ринского. Гипергенные минералы представлены повеллитом, молибдитом, гидрогетитом, гетитом, малахитом, азуритом, борнитом, ковеллином, халькозинном, самородной медью, англезитом, церусситом, смитсонитом, халькантитом, мелантеритом, пирролизитом, псидомеланом, вадом, сидеритом, купритом. Мощность зоны окисления достигает местами 40 м. Г. Воробьев

39251. Околорудные изменения вмещающих пород Заводинского полиметаллического месторождения рудного Алтая. Бондарев В. П., Докл. Моск. с.-х. акад. им. К. А. Тимирязева, 1957, вып. 31, 383—389

Заводинское месторождение на Алтае (Восточно-Казахстанская обл.) образует секущую крутопадающую залежь в эффузивно-пирокластич. свите верхнего девона — нижнего карбона. Пржилково-вкрапленные руды представлены галенитом, сфалеритом, пиритом и халькопиритом. Описаны следующие типы околорудных изменений: автотермальный, гидротермальный метаморфизм, связанный с фумарольно-сульфатной деятельностью девонского вулканизма; гидротермальный метаморфизм, связанный с герциническим магматизмом. При этом имели место следующие процессы: пиритизация, хлоритизация, эпидотизация, карбонатизация, окварцевание и серицитизация. Изменение началось с Fe-Mg-метасоматоза (пиритизация и хлоритизация), сопровождавшегося привнесом S и образованием рутила и сфена; основная масса Fe и Mg поступила за счет разложения темноцветных во вмещающих породах; в процессе эпидотизации и карбонатизации при разложении роговой обманки и средних плагиоклазов высвобождались Mg, Fe и Ca, первые два из них пошли на образование хлорита и пирита, а Mg и Ca — на образование эпидота и кальцита. Fe-Mg-метасоматоз сменился К-метасоматозом: окварцеванием и интенсивной серицитизацией. Наличие безрудных низкотемпературных кварцевых прожилков, приуроченных к зонам нарушения, автор относит к скрытым поисковым признакам полиметаллич. руд.

Г. Воробьев  
39252. О новом типе околорудных изменений. Наконник Н. И., Зап. Всес. минералог. о-ва, 1957, 86, № 6, 713—716

На основании обзора литературных данных по вопросу о гидротермальном «глинистом» изменении — «аргиллизации», автор считает, что этот процесс носит не только «сернокислотный», но и слабощелочной и даже нейтр. характер. Ставится ряд вопросов дальнейшего изучения этого редкого типа околорудного изменения. Библ. 16 назв.

Г. Воробьев  
39253. Минералого-геохимические типы полиметаллических рудопроявлений Северной Киргизии. Туровский С. Д. Сб. материалов по геол. цветн., редких и благородн. металлов, 1957, вып. 1, 37—52

Все полиметаллич. рудопроявления Сев. Киргизии соответственно фазам магматич. деятельности делятся на 4 группы: девонская — гранитная, верхнекаменноугольная — гранитная, пермская — аляскитовая, условно пермская — щелочная. Они близки по типу околорудных изменений, структуре руд, минералогич. составу и составу рассеянных элементов. По минералогич. составу все рудопроявления делятся на 2 типа: I. Карбонатно-полиметаллич. (девонская и верхнекаменноугольная группы). II. Флюорит-полиметаллич. (пермская и условно пермская). Если для группы I характерно развитие сульфидов As, Bi, Fe, Cu и сложных сульфосолей Cu, то для группы II — силикатов и карбонатов редких элементов, полевых шпатов, гематита, магнетита и хлорита. Разновидность ZnS, припирит и клейофан, встречаются в рудопроявлениях типа I, вюрцит и мармат — типа II. Для девонской группы характерны Mg, Mn, Be, As, Bi, W, Cu, Zn, Sn, Cd, Tl, Te, Se, Mo, Ni, P; для гранитной верхнекаменно-



угольной — Au, Sb, In, Pb, Ba, Sr; аляскитовой — TR, Cu, Pb, Ag, As, Sb, Zn и щелочной — Mn, Ti, Ta, Nb.

Г. Волков

**39254. Регенерированные породы и руды в областях Мачкатица и Сурдулица (Сербия). Вуянович (Regenerierte Gesteine und Erze im Macktica- und Surdulica-Gebiet (Serbien). Vujanovic Vojislav), Neues Jahrb. Mineral. Monatsh., 1957, № 7-8, 174—190 (нем.)**

Описан своеобразный тип полиметаллич. оруденения, представленный минералами W и Mo, а также Pb, Zn, Ni, Co, Bi, Ti и Fe. Оруденение связано с двухфазным эруптивным массивом, сложенным верхне-меловыми-нижнетретичными гранодиоритами, кварцевыми монцититами, кварцевыми диоритами и миоценовыми дацитами. Автор приходит к выводу о вторичном происхождении руд, на что указывает селективное выделение минералов, гидротермальный генезис типичных пневматолитовых и пегматитовых минералов, нахождение минералов Ti и Fe в несвойственных для них условиях. Постдацитовая регенерация, по-видимому, происходила различными способами: за счет дацитов р-ров (вторично-гидротермальная), дацитовой магмы, а также глубинной постдацитовой гранитизации, вызвавшей щел. метасоматоз дацитов и вмещающих биотитовых сланцев. Автор предполагает многократное опускание местности, при котором первичные руды плавилась вместе с породами, захватываясь новой магмой, после застывания которой р-ры вновь играли свою роль.

В. Юдина

**39255. Об энергии образования ювенильного вулканического пепла. Мархинин Е. К., Докл. АН СССР, 1957, 116, № 5, 826—829**

Образование ювенильного пепла происходит вследствие разрыва газами еще жидкой лавы. Петрографич. изучение лав андезито-дацитовых куполов, расположенных в центре кальдеры Головинина, дает автору возможность для частного случая оценить крит. число газовых пузырьков, так как эти лавы характеризуют угасающую деятельность вулкана. Хим. состав лавы (в %):  $\text{SiO}_2$  64,68,  $\text{TiO}_2$  0,50,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  16,0,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  4,24,  $\text{FeO}$  2,22,  $\text{MnO}$  0,08,  $\text{MgO}$  1,54,  $\text{CaO}$  6,12,  $\text{BaO}$  0,06,  $\text{Na}_2\text{O}$  2,26,  $\text{K}_2\text{O}$  0,49,  $\text{H}_2\text{O}+$  1,33,  $\text{H}_2\text{O}-$  0,26,  $\text{CO}_2$  0,07,  $\text{Cl}$  0,08,  $\text{S}$  0,49. Автор математич. подсчетами установил, что общее кол-во тепловой энергии, заключенной в 1 км<sup>3</sup> лавы, перед извержением равно  $2,5 \cdot 10^{25}$  эрг. Энергия же пеплообразования составляет ~ 0,1% от этой величины.

В. Кудряшова

**39256. Геохимическое изучение вулкана Асо. 5. Поверхностная кислотность и катализ органических веществ выброса. Ямамото (Yamamoto Daisei), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 1, 160—164 (японск.)**

Исследован ряд свойств выветрелых продуктов выброса, осевших вокруг 4-го кратера вулкана Асо. С помощью р-ра *n*-диметиламиноазобензола установлено, что порошок этих продуктов, подобно каолину, является твердой к-той с хорошей поверхностной кислотностью. В то же время у свежесброшенного пепла поверхностной кислотности не обнаружено. Эксперименты по крекингу парафинов с использованием продуктов выброса в качестве катализатора показали, что продукты обладают значительной каталитич. активностью. Этим путем автору удалось осуществить контактное разложение канифоли и получить из нее продукты, близкие по составу к нефти. Часть 4 см. РЖ-Хим., 1957, 30421.

Л. Левин

**39257. Петрология четвертичного вулканизма района горы Гарибальди, юго-западная Британская Колумбия. Мэтьюс (Petrology of quaternary volcanics of the Mount Garibaldi map-area, southwestern British Co-**

**lumbia. Mathews W. H.), Amer. J. Sci., 1957, 255, № 6, 400—415 (англ.)**

Свита вулканич. пород сложена серией лав и интрокластов от базальтового до дацитового состава, с которыми также связаны интрузии риолитового стекла. В указанном районе отмечается  $\geq 30$  отдельных вулканич. центров. Пределы хим. состава по 16 анализам (в %):  $\text{SiO}_2$  48,92—74,84,  $\text{TiO}_2$  0,12—1,88,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  14,66—18,33,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0,37—2,10,  $\text{FeO}$  1,21—9,09,  $\text{MnO}$  0,07—0,25,  $\text{MgO}$  0,34—5,87,  $\text{CaO}$  1,36—8,92,  $\text{Na}_2\text{O}$  3,42—4,49,  $\text{K}_2\text{O}$  0,64—2,38,  $\text{H}_2\text{O}-$  до 0,13,  $\text{H}_2\text{O}+$  0,25—0,33,  $\text{P}_2\text{O}_5$  следы—0,18. Образование этого ряда пород связано с кристаллизацией базальтовой магмы, контаминировавшей на глубине кремнеземистый материал, и обособлением отдельных порций магмы в ходе экстрезии на поверхность земли.

В. Кудряшова

**39258. Сообщение о геологических, геофизических и геохимических исследованиях вулкана Усу (Шона-Шинцан). Нэмото, Хаякава, Такахаси, Оана (Nemoto Tadahiro, Hayakawa Masami, Takahashi Kiyoshi, Oana Shinya), Тисицу тэсасё хококу, Rept. Geol. Surv. Japan, 1957, № 170, 173 pp., ill., maps., (японск.; рез. англ.)**

Вулкан Усу расположен в ю.-з. части о-ва Хоккайдо. Исследование вулкана предпринято с целью промышленного использования тепла. Геохим. изучению подверглись возгоны фумарол. Высокотемпературные фумаролы характеризуются черными, красновато-коричневыми и зелеными окрасками осадков. В состав их газов входят  $\text{H}_2$  и  $\text{SO}_2$ . Отсутствие каких-либо возгонов и преобладание  $\text{H}_2\text{S}$  в газовой фазе является основными чертами низкотемпературных фумарол. В состав летучих компонентов фумарол с т-рой 770° входят:  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{Rn}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{F}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HPO}_4^{3-}$ ,  $\text{HBO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Ge}$ ,  $\text{As}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Bi}$ ,  $\text{Ra}$  и др. С падением т-ры паров на стенках откладываются осадки, в которых обнаружены  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Fe}$  и другие элементы. Резко возрастает кол-во  $\text{Rn}$ . Г. В.

**39259. Пропилизация третичных вулканических пород в районе перевала Эббетс-Пасс, графство Аппайн, Калифорния. Уилшир (Propylitization of tertiary volcanic rocks near Ebbetts Pass Alpine County, California. Wilshire Howard G. Univ. Calif. Pubs Geol. Sci., 1957, 32, № 4, pp. 243—271, ill.) (англ.)**

Вулканические брекчии района были отложены в огромных внутренних бассейнах. После своего отложения в нижних частях разрезов породы претерпели изменения в виде пропилитизации. Приведено 6 хим. анализов свежих пород и их пропилитизированных эквивалентов. Из сравнения анализов вытекает, что в измененных образцах кол-во Al, K, Na уменьшается, а Si, Fe и Mg почти не изменяется. Явление пропилитизации, вероятно, вызвано циркулирующими подземными водами, нагретыми в контакте с интрузиями.

В. Кудряшова

**39260. К минералогии хлоритоидов. Снеллинг (A contribution to the mineralogy of chloritoid. Snelling N. J.), Mineral. Mag., 1957, 31, № 237, 469—475 (англ.)**

Изучены хлоритоид-хлорид-мусковитовые сланцы и выделенные из них хлоритоиды двух районов: Шотландские острова и близ г. Стонхейвен (графство Клардин). Результаты хим. анализов соответственно (в %): сланцы —  $\text{SiO}_2$  46,46; 59,10;  $\text{TiO}_2$  1,30; 0,93;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  29,48; 22,58;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  6,65; 0,97;  $\text{FeO}$  3,93; 4,40;  $\text{MnO}$  0,05; 0,09;  $\text{MgO}$  1,00; 1,82;  $\text{CaO}$  0,44; 0,81;  $\text{Na}_2\text{O}$  2,24; 1,12;  $\text{K}_2\text{O}$  4,07; 3,74;  $\text{H}_2\text{O}+$  4,24; 3,63;  $\text{H}_2\text{O}-$  0,09; 0,16;  $\text{P}_2\text{O}_5$  0,09; 0,17;  $\text{CO}_2$  не определялся; 0,65; сумма 100,04; 100,17; хлоритоиды —  $\text{SiO}_2$  24,36; 28,96;  $\text{TiO}_2$  2,47; 0,53;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  38,43; 33,56;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  4,13; 8,43;  $\text{FeO}$  20,14; 19,05;  $\text{MnO}$  0,63; 0,93;  $\text{MgO}$  1,90; 1,82;  $\text{CaO}$  0,29; 0,32;  $\text{H}_2\text{O}+$

(110°) 6,63, 6,70;  $H_2O$  (110°) 0,03; 0,08; сумма 99,01; 100,38;  $Na_2O$  и  $K_2O$  не определялись. Отмечено изменение показателя преломления минерала от изменения отношения  $FeO:MgO$  и содержания  $Fe_2O_3$ .

Г. Воробьев

**39261. Химические условия образования пустот.** Ганги (A barlangok keletkezésének kémiai vonatkozásai. Gánti Tibor), Hidrol. közlöny, 1957, 37, № 3, 285—288 (венг.; рез. нем., англ.)

Образование пустот в известняках с точки зрения теории растворения и эрозии водами недостаточно объяснимо, так как при этом они должны быть и в доломитах, что в природе мало наблюдается. Однако обращает внимание тот факт, что соотношение  $Ca:Mg$ , равное для обычных вод 1:1, для вод пустот резко меняется до 100:1. Это может быть объяснено теорией вторичного растворения, согласно которой из вод пустот осаждаются только  $CaCO_3$ , а  $Mg$  остается в р-ре. Насыщаясь и перенасыщаясь, эти воды одновременно могут откладывать  $CaCO_3$  и растворять известняки. Объем растворенных пород, рассчитанных по содержанию  $Mg$  в воде, значительно больше объема аналогично определенного по  $CO_2$ . Таким образом, эффект вторичного растворения значительно выше, чем первичного. Пустоты могут образовываться только там, где возможно вторичное растворение. В доломитах растворение не происходит в силу особых условий кристаллизации.

Г. Волков

**39262. Исследование образования сталактитов и сталагмитов.** Дубрава Л. Т., Савватеева Т. Н., Сб. науч. работ студ. Ленинград. горн. ин-та, 1957, вып. 2, 51—58

Произведены опыты по искусственному выращиванию сталактитов квасцов ( $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ), эпсомита ( $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ), селитры ( $NaNO_3$ ), виннокислого калия ( $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$ ) и смеси квасцов с медным купоросом ( $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ). Установлены 2 причины, обуславливающие форму сталактитов: 1) направление притока р-ра лишь по внутренней поверхности канала, при отсутствии внешней поверхности испарения (преобладание сил кристаллизации над силами тяжести и испарением); 2) различное распределение скорости роста в кристаллах разных сингоний. По структуре полученные сталактиты ничем не отличаются от природных.

Г. Воробьев

**39263. К вопросу о распределении рассеянных содержаний элементов в отложениях тульского горизонта юго-западной части Подмосквового бассейна.** Тихомирова Е. С., Докл. АН СССР, 1957, 117, № 4, 661—664

Сообщается о результатах хим. определения  $Fe$ ,  $Mn$ ,  $P$ ,  $Cu$ ,  $Cr$ ,  $Ni$ ,  $V$ ,  $Ni$  и спектрографич. определения  $Ti$ ,  $Mg$ ,  $Be$ ,  $Ga$ ,  $Ba$  в 54 обр. пород морского генезиса. Средние содержания (в %): пески мелкозернистые —  $Si$  0,0023,  $Cr$  0,0028,  $Ni$  0,0007,  $Co$  0,0003,  $V$  0,0037,  $Ti$  0,415,  $Mg$  0,2,  $Ga$  0,002,  $Ba$  0,005; алевроиты крупнозернистые —  $Si$  0,0025,  $Cr$  0,0054,  $Ni$  0,0015,  $Co$  0,0014,  $V$  0,0056,  $Ti$  0,44,  $MgO$  39,  $Be$  0,0003,  $Ga$  0,002,  $Ba$  0,017; алевроиты мелкозернистые —  $Si$  0,0019,  $Cr$  0,0037,  $Ni$  0,0014,  $Co$  0,0007,  $V$  0,005,  $Ti$  0,93,  $Mg$  0,58,  $Be$  0,0004,  $Ga$  0,002,  $Ba$  0,020; глины алевроитовые —  $Si$  0,0021,  $Cr$  0,0071,  $Ni$  0,0045,  $Co$  0,00093,  $V$  0,0138,  $Ti$  0,87,  $Mg$  1,17,  $Be$  0,0008,  $Ga$  0,0028,  $Ba$  0,034; глины чистые —  $Si$  0,0023,  $Cr$  0,0045,  $Ni$  0,0038,  $Co$  0,0011,  $V$  0,0114,  $Ti$  1,03,  $Mg$  1,6,  $Be$  0,0009,  $Ga$  0,011,  $Ba$  0,06; известняки —  $Si$  0,0019,  $Cr$  0,0016,  $Ni$  0,0021,  $Co$  0,0002,  $V$  0,004,  $Ti$  0,07,  $Mg$  0,831,  $Ga$  0,001. Содержание  $Fe$  возрастает от песков к глинам и составляет минимум в известняках. Аналогичным образом ведут себя  $P$  и отчасти  $Mn$ , который резко накапливается в известняках. Распределение содержания  $Fe$ ,  $Mn$ ,  $P$  и микроэлементов в тульских отложениях, по сравнению с нижне-фран-

скими, отличается резко выраженным сдвигом их повышенных содержаний в пелит. области водоемов, что объясняется увеличением роли р-ров в миграции этих элементов. Интенсивное хим. выветривание материнских пород в области сноса происходило, по-видимому, в условиях жаркого, влажного климата на плоском и низменном континенте, что привело к глубокому разложению силикатов и миграции большинства элементов в виде р-ров и частично силикатной мути. Этому перемещению способствовало наличие в водах того времени гумусовых соединений, которые играли роль защитных коллоидов. Повышенное содержание в тульских породах  $Cr$ ,  $Ni$  и  $V$  связывается с преимущественным размывом основных пород жильного типа.

Г. Воробьев

**39264. Накритсодержащая каолиновая глина из рудника Касуга, префектура Кагосима, Японии.** Токунага (Nacrite-bearing kaolin clay from the Kasuga mine, Kagoshima Prefecture, Japan. Tokunaga Masayuki), Mineral J., 1957, 2, № 2, 103—113 (англ.)

В связи с эпitherмальными золоторудными образованиями встречается гипогенная глина в виде жил в силифицированных породах и продуктов гидротермального изменения боковых пород. Микроскопич., рентгено-структурное и термич. исследования позволили установить, что глинистые минералы представлены накритом, дикситом и каолинитом. Сравнительно чистый накрит встречается по трещинам в силифицированных породах и отвечает самой поздней стадии минерализации.

В. Кудряшова

**39265. Состав и генезис глин Тимптовского района Якутии.** Смолин П. П., Тр. Ин-та геол. рудн. месторожд., петрогр., минералогии и геохимии. АН СССР, 1957, вып. 10, 92—98

Описаны 4 разреза глинистых линз, граничащих с кембрийской пестроцветной мергельной свитой и юрскими аркозовыми песчаниками. По данным термич. анализа, состав глин преимущественно каолиновый. Произведен 1 хим. анализ. Образование линз, по-видимому, связано с корой выветривания юрских отложений.

Г. Воробьев

**39266. О бентоните с острова Понца. Его свойства, как непроницаемого материала, в соответствии с новыми физическими и химическими исследованиями.** Де-Анжелис, Новелли (La bentonite di Ponza. Sue caratteristiche come materiale impermeabilizzante in relazione a nuove ricerche fisiche e chimiche. De Angelis G. C., Novelli G.), Geotecnica, 1957, 4, № 4, 177—181 (итал.; рез. англ., франц.)

Приведены результаты исследования бентонитовой глины. Хим. состав (в %):  $SiO_2$  65,7,  $Al_2O_3$  13,55,  $Fe_2O_3$  1,64,  $MgO$  0,69,  $CaO$  1,67,  $Na_2O$  0,64,  $K_2O$  0,84,  $H_2O$  (110°) 9,65,  $H_2O$  (1100°) 5,42. Термограмма показывает два эндотермич. эффекта при 130 и 720°. Изучение дифракционного спектра в ИК-лучах показало два максимума в интервалах 9,5—10,5  $\mu$  и 12,5  $\mu$ ; на основании этих данных высказано предположение, что только часть  $SiO_2$  (35,8%) входит в состав монтмориллонитовой решетки; остальные 29,9% являются вторичными включениями и рассеяны в виде мельчайших частиц.

Л. Флорова

**39267. Оолитовые сидерито-шамозитовые руды в юрских отложениях Днепровско-Донецкой впадины.** Литвиненко А. У., Кучеренко М. Т., Докл. АН СССР, 1957, 116, № 5, 847—850

Буровыми скважинами на юго-западном борту Днепровско-Донецкой впадины вскрыты слоистые железистые породы, относящиеся к среднему лейасу — аалену. Породы представлены мелко-оолитовыми сидерито-шамозитовыми рудами, сидеритом и железистыми песчаниками. Оолитовые руды сложены шамозитом, показатель преломления которого колеблется



в пределах 1,620—1,680. Хим. состав шамозитовой руды и выделенных оолитов соответственно (в %):  $\text{SiO}_2$  28,92; 26,26;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  8,82; 13,75;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  26,67; 28,18;  $\text{FeO}$  14,93; 14,28;  $\text{MnO}$  0,56; 0,52;  $\text{CaO}$  2,02; 1,46;  $\text{MgO}$  1,18; 1,32;  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  0,53; 0,44;  $\text{SO}_3$  1,10; 0,00;  $\text{P}_2\text{O}_5$  0,414; 0,60; п. п. п. 10,82; 7,76;  $\text{H}_2\text{O}$  4,06, 5,20. Хим. состав сидеритовых прослоек и конкреций непостоянен (в %):  $\text{FeO}$  26,1—31,0,  $\text{MnO}$  1,0—1,7,  $\text{CaO}$  до 7,0,  $\text{MgO}$  1,6—2,5,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  9,1—14,2,  $\text{P}_2\text{O}_5$  0,5—2,6,  $\text{SO}_3$  до 0,76, нерастворимый остаток 15—26. Железистые песчаники на 15—20% сложены шамозитовыми оолитами.

В. Кудряшова

**39268. К геохимической характеристике фосфоритов ордовика Иркутского амфитеатра. Доминиковский В. Н., Либрович В. Л., Докл. АН СССР, 1957, 117, № 4, 658—660**

Сообщается о результатах приближенного колич. спектрального анализа 107 обр. ордовикских отложений. В большинстве пород в кларковых кол-вах присутствуют Ti, V, Cr, Mn, Ni, Cu, Y и Zr, часто встречаются Co, Ga, Sr, Ba, Pb, редко — Be, Sc, Mo и Sn. В большинстве образцов фосфоритов обнаружены повышенные кол-ва Sc, V, Mn, Cu, Sr, Y, La, Ce, Pb, иногда — Ag и Th. Пределы содержания отдельных элементов (в %): V 0,001—0,3, Mn 0,001—10,0, Cu 0,001—0,1, Pb 0,001—0,03, Cr 0,03—1,0, Y 0,001—10,0, La до 0,03, Sc до 0,03, Ce 0,1—0,3 (в отдельных типах). Хим. путем в одном из обр. обнаружено 15,35—15,40%  $\text{TR}_2\text{O}_3 + \text{ThO}_2$ . Контрольные анализы музейных обр. фосфоритов из различных районов СССР показали присутствие Y до 0,1%, Sr до 1,0%, Cu до 0,1%. Предполагается, что обогащение TR коричневых фосфоритов и красноцветных пород происходит в результате вторичного процесса адсорбции этих элементов гидроксидами Fe. Предшествовавшая конц-ия TR в фосфатных конкрециях (первичный процесс) привела в единичных случаях к уникальному случаю обогащения. Присутствие Cu и Pb в серых фосфоритах объясняется образованием труднорастворимых соединений в восстановительных условиях. Причины конц-ии V в железисто-фосфатных конкрециях остаются неясными.

Г. Воробьев

**39269. О содержании фосфора в осадочном комплексе Апшеронского полуострова. Векилова (Абшеронун учунчу девр чекунгу сукхурларымда фосфорун йыйымасы баггында. Вакилова Ф. И.), Мәрузлар. АзербССР, Элмәр акад., Докл. АН АзербССР, 1957, 13, № 11, 1165—1168 (азерб.; рез. русск.)**

По данным анализов 196 систематически отобранных проб, осадочные породы продуктивной толщи и граничащих с нею горизонтов содержат 0,02—0,24%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , среднее 0,15%. При этом глины более обогащены фосфором, чем пески и песчаники. В целом для всех типов пород в нижних горизонтах фосфора больше, чем в верхних; предполагается, что это связано с накоплением органич. остатков, давших начало нефтеобразованию.

Г. Воробьев

**39270. К вопросу о генезисе марганцовых оруженений в Ханларском районе. Кашкай М. А., Халилова Т. А., АзербССР Элмәр Акад. хәбәрләри, Изв. АН АзербССР, 1957, № 8, 49—65 (рез. азерб.)**

На примере Молладжалинского и Эльворского месторождений описан редкий меловой тип рудопроявления марганца осадочного генезиса. Район сложен порфирито-туфогенными породами нижнего тулона и известковыми осадками сенона; в промежутках между ними помещается глинисто-песчаная пачка нижней части верхнего тулона, к которой приурочены Fe-Mn-руды. Минералогич. состав руд: магнетит, гетит, гидрогетит, лепидокрокит, пиролюзит, рамсделлит, псиломелан, манганит, халцедон, кварц, хлорит, барит. Обнаруженная в рудах микрофауна (фораминиферы)

имеет исключительно морское происхождение. Низкое содержание P и S и минералогич. состав указывают, что руды образовались в условиях прибрежной морской полосы. Немаловажную роль в этом процессе, по видимому, играли микроорганизмы и водоросли. Приведены 12 частных хим. анализов и многочисленные фотографии и микрофотографии Fe-Mn-руд.

Г. Воробьев

**39271. Геохимический полевой метод определения следов молибдена в почвах. Се Сюе-цзинь (Hsieh Hsueh-chin), Дичжи сюэбао, Acta geol. sinica, 1957, 37, № 3, 351—360 (кит.; рез. англ.)**

Описан метод быстрого определения Mo. Для этого проба почвы разлагается кипячением со смесью  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{HNO}_3$  (вместо применявшегося ранее сплавления со смесью азотных и углекислых солей). Определение в р-ре производится экстрагированием роданидного комплекса Mo с эфиром в присутствии  $\text{SnCl}_2$ . Влияние Cu устраняется добавлением 1 мл 10%-ного р-ра тиомочевны. Органич. примеси устраняются при первоначальном кипячении с к-тами, а остаток их удаляется эфирной экстракцией. Пределы определения Mo в 1 мл р-ра 0,1—4,0  $\cdot 10^{-3}\%$ , при взятии 0,1 мл р-ра верхний предел увеличивается до 4  $\cdot 10^{-2}\%$ .

Л. Флерова

**39272. Роль подземных вод в образовании гипергенного сидерита месторождений фосфоритов и горючих сланцев Среднего Поволжья. Илларионов И. К., Тр. Воронежск. ун-та, 1957, 58, 35—48**

На сланцевых и фосфоритовых месторождениях Среднего Поволжья к контакту горизонтов фосфоритов и сланцев бываю часто приурочены скопления коллоидального сметанообразного сидерита. Во вмещающих породах много рассеянного пирита. При его окислении растворенным в подземных водах  $\text{O}_2$  он значительно обогащается  $\text{FeSO}_4$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . При р-ции с  $\text{CaCO}_3$  происходит нейтр-ция вод с образованием осадка  $\text{CaSO}_4$  и появлением в водах  $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  и  $\text{CO}_2$ . По мере выделения из воды  $\text{CO}_2$   $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$  будет разрушаться с образованием коллоидального  $\text{FeCO}_3$ . При выходе аналогичных по составу вод на поверхность образуются большие скопления туфовидного известковистого бурого железняка.

Г. Волков

**39273. О состоянии веществ в природной воде. IV. Окрашенные вещества. Окура, Судзуки (Okura Takeshi, Suzuki Hidetomo), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 5, 617—621 (японск.)**

Изучены свойства цветной воды торфяников (pH 3,6—4,1, сопротивление 25 000—85 000 ом см), проведение физ.-хим. исследование окрашенных в-в. Составлены кривые поглощения света для нескольких видов цветной воды торфяников, но изменение данных в зависимости от пробы не было отмечено. Отмечена линейная зависимость между степенью цветности, расходом  $\text{KMnO}_4$  и прокаленным остатком. Цветность зависит от pH: при кислой р-ции цветность снижается и при pH  $\approx 2$  начинается коагуляция. При щел. р-ции цветность увеличивается. У обычной природной воды результаты электрофореза отличались большой сложностью в зависимости от проб. Часть III см. РЖХим, 1957, 65963.

Л. Левин

**39274. Содержание окиси дейтерия в пробах воды, взятых на нефтяных месторождениях. Цике, Фодор-Чаньи (Köölaj lelőhelyek vízmintáinak deutériumoxid tartalma. Cziké Kálmán, Fodor Csányi Piroška), Hidrol. közlöny, 1957, 37, № 3, 245—248 (венг.; рез. англ., нем.)**

На основании анализа 31 пробы исследована зависимость содержания D от глубины, геологич. возраста, кол-ва сухого остатка и отдельных ионов. Содерж-

жание  $D_2O$  возрастает с увеличением глубины и совпадает по величине в пробах вод одинакового геологич. возраста, но порядок геологич. периодов не связан с содержанием  $D_2O$ . В пробах (за исключением двух образцов) не обнаружено радиоактивности, отклоняющейся от фоновой величины. Зависимость содержания  $D$  от кол-ва сухого остатка указывает на морское происхождение вод с большим сухим остатком. Содержание хлоридов увеличивается, а содержание  $CO_3^{2-}$  и  $HCO_3^-$  уменьшается с увеличением  $D_2O$ .

Из резюме авторов

39275. Оценка средней распространенности  $Cu$ ,  $Mn$ ,  $Pb$ ,  $Ti$ ,  $Ni$  и  $Cr$  в поверхностных водах штата Мэн. Турекян, Клейнкопф (Estimates of the average abundance of  $Cu$ ,  $Mn$ ,  $Pb$ ,  $Ti$ ,  $Ni$  and  $Cr$  in surface waters of Maine. Turekian Karl K., Klein-kopf M. Dean), Bull. Geol. Soc. America, 1956, 67, № 8, 1129—1131 (англ.)

Исследовано 439 проб озерных и речных вод штата Мэн (США), построены графики распределения указанных элементов в зависимости от величины сухого остатка. В связи с тем, что в основном эту площадь составляют граниты, конц-ия  $Ni$  и  $Cr$  значительно ниже, чем  $Pb$ . Более высокая конц-ия  $Cu$  объясняется высокой подвижностью ионов  $Cu$  и, возможно, наличием другого источника  $Cu$ , кроме указанных пород.

Т. Ионас

35276. Химический состав некоторых пресных вод Западной Ирландии. Горем (The chemical composition of some Western Irish fresh waters. Gorham Eville. Proc. Roy. Irish Acad., 1957, B58, № 11, pp. 237—243) (англ.)

Приведены результаты анализов пресных вод Ирландии: 1 проба из болота, 6 — из озер. Воды слабой минерализации (65—85 мг/л), pH 4,4 в болотной воде, 6,4—7,2 в озерной. В составе ионов преобладают  $Na$  и  $Cl$ , по мнению автора, морского происхождения. Кислотность вод связана с окружающим озером торфом.

М. Яншина

35277. Гидрохимическая характеристика рек бассейнов Урхуа и Ардона. Пхалагова Д. М., Тр. Новочерк. политехнич. ин-та, 1957, 44/58, 43—128

Минерализация и солевой состав высокогорных рек Центрального Кавказа в основном зависят от литологич. состава горных пород. В соответствии с этим выделяются 3 района минерализации вод: 1) район гранитов, с минерализацией до 100 мг/л; 2) район сланцев, с минерализацией 100—200 мг/л; 3) район известняков, с минерализацией 200—400 мг/л. Важнейшим источником  $SO_4$  в воде является зона окисления сульфидных оруденений, благодаря чему высокое содержание этого иона в воде может служить поисковым признаком при разведке на полиметаллич. месторождения. Содержание  $Cl^-$  во всех водах очень низко. Вода исследованных рек содержит много  $O_2$  и  $CO_2$ , что делает их агрессивными по отношению к бетону. При зарегулировании рек вода водохранилищ будет иметь малую минерализацию; повышенной она может быть лишь в районах влияния зоны окисления сульфидов.

В. Коншин

39278. О химическом составе водоемов Харьковщины. Бугаев А. Л., Сб. тр. Харьковск. зоотехн. ин-т, 1957, 9, 267—274

В 1954—56 гг. исследовано 86 прудов и водоемов; в них определены общая минерализация, катионный и анионный состав, кол-во биогенных соединений, и дана классификация вод по Алекину. Более подробно исследовано Лозовеньковское водохранилище с точки зрения горизонтальной и вертикальной неоднородности хим. состава воды и его изменения во времени; изучен хим. состав питающих водохранилище вод: атмосферных, паводковых, подземных, р. Лозовеньки,

а также водн. вытяжек из почво-грунтов в районе водохранилища. Хим. состав водоемов Харьковщины и пути его метаморфизации представлены на двохенной треугольной диаграмме Дурова.

В. Коншин

39279. Опыт применения трития в качестве индикатора для изучения динамики подземных вод. Финкельштейн Я. Б., Филонов В. А., Соифер В. Н., Обухова М. П., Докл. АН СССР, 1957, 116, № 4, 671—672

Описан опыт применения  $T$  для контроля за движением подземных вод в чокракских песчанниках на нефтяном промысле Октябрьского месторождения «Грознефть». Закачка тритиевой воды с активностью 3  $\mu$ юри проводилась в нагнетательную скважину тремя порциями с интервалами в 2 часа. Появление  $T$  в наблюдательных скважинах, отстоящих от нагнетательной на расстоянии 115, 80 и 150 м, обнаружено соответственно через 3, 7 и 12 суток, т. е. значительно раньше, чем по расчетным данным. Определение  $T$  в отбираемых пробах воды проводилось после их очистки от механич. примесей и 2-кратной перегонки с  $CaMnO_4$ . Затем проба воды перегонялась в свежееобезвоженную окись кальция:  $H_2O + CaO = Ca(OH)_2$ . Гидрат кальция, перемешанный с  $Zn$ -пылью, нагревался до 500°:  $Ca(OH)_2 + Zn = CaO + ZnO + H_2$ ; в выделенному  $H_2$  добавлялся этилен, после чего смесь поступала в Г.—М.-счетчик. Рабочее давление газовой смеси в счетчике составляло 106—200 мм рт. ст., достигнутая чувствительность 10—11  $\mu$ юри на 1 мл воды. Рассмотренный метод может быть применен и для решения других задач из области нефтяной и инженерной гидрогеологии. Работа с  $T$  из-за мягкого  $\beta$ -излучения безопасна.

К. Богородицкий

39280. Подземные воды Челекена. Семенович В. В., Изв. АН ТуркмССР, 1957, № 5, 31—36

Подземные воды можно разделить по хим. составу на 2 основных типа: 1. Гидрокарбонатно-натриевые (воды озер Западной и Розовый Порсугель), которые, вероятно, поднимаются с больших глубин. Уд. вес их соответственно 1,029 и 1,023; сульфатность 1,2 и 6,4 мг-экв/л; щелочность 40,0 и 60,3 мг-экв/л; содержание (в мг/л):  $J$  26,4 и 39,8,  $Br$  30 и 32;  $nNa/Cl > 1$ ; а  $rCa/rMg < 1$ . 2. Хлор-кальциевые воды, залегающие в верхних горизонтах красноцветной толщи, с высокой минерализацией (М). Данные для одной из скважин: уд. в. 1,178; щелочность 3,0 мг-экв/л;  $SO_4$  — нет, содержание (в мг/л):  $J$  25,  $Br$  490;  $nNa/Cl = 0,74$ ;  $rCa/rMg = 3,9$ . Кроме того, наблюдается огромное кол-во источников, занимающих промежуточное положение, которые образовались, по-видимому, путем смешения вод обоих типов. В водах различных горизонтов красноцветной толщи наблюдается вниз по разрезу уменьшение  $M$ , содержание  $Br$  изменяется от 500 до 35—40 мг/л (на глубине 1000 м). Воды нижних частей разреза (2000 м) весьма однообразны: уд. в. 1,0246;  $SO_4$  18,7; щелочность 1 мг-экв/л; содержание (в мг/л):  $J$  25,  $Br$  35. Повышение  $M$  в верхних частях разреза автор объясняет испарением воды в газовую атмосферу, возникающую при дегазации и разрушении нефтяных залежей, и не связано с гидрогеологич. застойностью бассейна.

Л. Матвеева

39281. Изменение режима водоносных горизонтов под влиянием гидростатического давления водохранилищ. Павлов А. А., Гигиена и санитария, 1957, № 11, 75—76

В период наполнения Куйбышевского водохранилища вследствие резкого увеличения гидростатич. давления область дренажа подземных вод переместилась из Волги в Отважненский овраг, на склонах которого расположены скважины водосборов, снабжающие водой г. Жигулевск, из известняков и доломитов верхнего карбона. В результате этого качество воды в



скважинах ухудшилось: вода скважины № 1 и № 4 на 15 октября 1955 г. имела жесткость 21—24°, сухой остаток 462—740 мг/л, Cl— 77—244 мг/л; в июле 1956 г.— жесткость 41—42°, сухой остаток 2066—2580 мг/л, Cl— 925 мг/л.

В. Коншин  
39282. Условия фиксации свободного азота в озерах Латвийской ССР. Сообщение II. Условия фиксации свободного азота в донных отложениях. Пэр Ф. Л., Latv. PSR Zinātņu Akad. vēstis, Изв. АН ЛатвССР, 1957, № 7, 93—106 (рез. лат.).

Изучение проводилось на восьми озерах. Установлено, что увеличение содержания органич. в-в, а также Са в донных отложениях благоприятно влияет на развитие азотобактера, но до определенного предела; дальнейшее увеличение органич. в-в угнетает его, для его развития требуются повышенные кол-ва Са. Нейтр. и слабощел. активная р-ция в донных отложениях исследованных озер благоприятна для азотобактера. В некоторых случаях при большом содержании подвижных соединений Р интенсивность развития азотобактера повышается. При низкой т-ре и напряженных кислородных условиях в придонном слое воды азотобактер сохраняет свою жизнеспособность. Биохим. активность азотобактера в донных отложениях такая же, как в почвах. Бактерии группы *Clostridium* обнаружены во всех образцах донных отложений, но их биохим. активность ниже, чем азотобактера.

В. Коншин  
39283. Озеро с морской водой? Стрём (A lake with trapped sea-water? Ström Kaare), Nature, 1957, 180, № 4593, 982—983 (англ.).

Озеро Токке в юж. Норвегии, лежащее на высоте 60 м над уровнем моря и с максим. глубиной 147,5 м, имеет в нижних слоях морскую воду (Cl— 9,2; Na+ 5,0 г/л), которая, по мнению автора, сохраняется в озере в течение ~6 тыс. лет, благодаря полной застойности нижних слоев (возможность источников, доставляющих морскую воду, автор отрицает). Вода этих слоев отличается от морской воды полным отсутствием сульфатов (они восстановлены в H<sub>2</sub>S), громадным кол-вом CH<sub>4</sub> и очень большим содержанием углекислого железа.

В. Коншин  
39284. Геохимическое изучение горячих источников в руднике Якумо, о-в Хоккайдо. Каяма, Ириэ (Kayaama Isao, Iriye Toshikatsu), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 7, 989—993 (японск.).

Изученные источники разбиты на 2 группы — высокотемпературную (~60°) и низкотемпературную (~40°). Установлено, что для каждой из этих групп характерны общие статистич. данные. В высокотемпературной группе среднее содержание в мг/экв на 1 л (в скобках отклонение): Cl— 72,98 (2,15), SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>— 16,38, (0,62), Ca<sup>2+</sup>+ 26,07 (2,24), Mg<sup>2+</sup>+ 5,67 (0,23), сухой остаток в г/л 6,58 (0,43). В низкотемпературной группе (в тех же единицах): Cl— 37,69 (6,11), SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>— 16,27 (1,48), Ca<sup>2+</sup>+ 31,17 (5,87), Mg<sup>2+</sup>+ 5,89 (1,49), сухой остаток 4,72 (0,43). Наиболее вероятной причиной появления этих двух групп считается то, что источники

проходят разный путь до своего выхода на поверхность.

Л. Левин  
39285. Химический состав грунтовых растворов Балтийского моря. Горшкова Т. И., Докл. АН СССР, 1957, 113, № 4, 863—865

Приведено содержание в грунтовых р-рах из колонок осадков Балтийского моря Cl, Si, P, NH<sub>4</sub>, NO<sub>3</sub>, а также величины щелочности, окисляемости и pH. В осадках определены влажность и содержание органич. С. Исследование показало разнообразие изменений содержания Cl с глубиной, связанное с тем, что Балтийское море в прошлом было то морским, то пресноводным водоемом. По данным Кулленберга в результате диффузии сглаживаются различия в содержании Cl в осадках разных возрастов. Накопление биогенных элементов в грунтовых р-рах связано с обогащением осадков органич. в-вом, однако грунтовые р-ры не всегда строго сингенетичны слоям осадков, в которых они залегают. Содержание P, Si, NH<sub>4</sub>, величины щелочности и окисляемости в современных осадках увеличиваются с глубиной.

О. Шишкина  
39286. Концентрация бериллия-10 в глубоководных морских осадках. Гоэл, Кхаркар, Лал, Нарсаппа, Питерс, Ятираджам (The beryllium-10 concentration in deep-sea sediments. Goel P. S., Kharkar D. P., Lal D., Narsappaya N., Peters B., Yতিরাজাম V.), Deep-Sea Res., 1957, 4, № 3, 202—210 (англ.).

Радиоактивный изотоп Be<sup>10</sup> (период полураспада 2,7 млн. лет) — продукт космич. излучения — обнаружен в четырех пробах осадков, отобранных из верхней и нижней частей 15-м колонки, взятой шведской экспедицией на Альбатросе в Тихом океане. Описаны 2 варианта хим. метода выделения Be<sup>10</sup>. При условии ненарушенности стратификации осадков в колонке определение конц-ии Be<sup>10</sup> на различных глубинах в осадке позволяло определить величину скорости осадкообразования — 5 мм в 1000 лет, что близко совпадает с принятой величиной. По содержанию Be<sup>10</sup> в верхних слоях осадков определена современная скорость осаджения 2,55 · 10<sup>10</sup> Be<sup>10</sup> ядер на 1 см<sup>2</sup> в год, что хорошо согласуется с данными, основанными на определении содержания Be<sup>7</sup> в дождевой воде.

О. Шишкина

39287 К. Петрография. Введение в изучение горных пород в шлифах. Вильямс, Тернер, Гилберт. Перев. с англ. Ред. В. П. Петрова. М., Изд-во ин. лит., 1957, 425 стр., илл., 21 р. 90 к.

См. также: Физ.-хим. методы анализа минералов 39391, 39392. Изотопы 38827. Структура, состав и св-ва минералов 38707, 38708, 38828. Состав и св-ва руд, почв, пород, природных вод, углей и нефти 39358, 39361, 39366, 39374, 39384, 39393—39395, 39406—39409, 39416, 40341, 40894, 40895, 40897, 40907. Новые минералы 38707. Микроэлементы и минералы в живых организмах 14691Бх. Хемосинтез 15027Бх

## АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

### ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Редактор А. И. Бусев

39288. Статистический подход к изучению точности испытаний. I. Определение стандартов точности. Биккинг (Statistical approaches to the study of test precision. I. Defining precision standards.

Bicking Charles A.), Tappi, 1957, 40, № 3, 191—192 (англ.).

Точность (precision) испытаний определяется как мера степени рассеяния индивидуальных измерений относительно их среднего значения. Рекомендуется указывать 2 значения точности: внутривлабораторную и межлабораторную. В качестве стандарта точности в спецификациях предлагается указывать интервалы,

выраженные в  $\pm n\sigma$ , где  $\sigma$  — квадратичное отклонение,  $n$  — коэф., которым определяется процент тех испытаний, для которых ошибки попадают в указанный интервал. Удобно указывать интервал в  $\pm 3\sigma$ , в который укладываются практически ошибки всех измерений. Постоянные или систематич. отклонения определяют правильность (ассигасу) испытаний.

В. Налимов

39289. Измерение точности методов испытаний. Филд (Measuring the precision of test methods. Field E. A.), J. Inst. Petrol., 1957, 43, № 404, 233—234 (англ.)

В большинстве стандартных методов испытаний, предложенных Американским обществом испытания материалов (ASTM) и Институтом нефти (IP), в рубрике «точность» указаны отдельно данные, характеризующие «воспроизводимость» ( $R_D$ ) и «повторяемость» ( $R_T$ ) результатов определений.  $R_T$  определяется как колич. мера рассеяния результатов, полученных одним работником в пределах одной лаборатории.  $R_D$  определяется как колич. мера рассеяния результатов определений, полученных разными работниками в разных лабораториях. В таблицах  $R_T$  и  $R_D$  выражаются в величинах, характеризующих такое расхождение между двумя какими-нибудь определениями, которое может быть превышено только с вероятностью 0,05. При определении  $R_D$  варьируются образцы, аппаратура, операторы, лаборатории и время, в течение которого производится испытание. Подсчет  $R_T$  и  $R_D$  производится с помощью стандартных методов математич. статистики. Грубые отклонения из подсчета исключаются. Если рассеяние увеличивается с увеличением результатов испытаний, то применяется логарифмич. преобразование переменных.

В. Налимов

39290. Осаждения в химическом анализе и производство растворимости осадка. Части 1, 2. Левин (Precipitations in chemical analysis and the solubility product principle. Part 1, 2. Lewin S.), Lab. Practice, 1957, 6, № 10, 573—576; № 11, 642—645 (англ.)

39291. О производстве растворимости гидроокиси четырехвалентного церия. Тараян В. М., Элиази Л. А., Изв. АН АрмССР. Сер. хим. н., 1957, 10, № 3, 189—193 (рез. арм.)

pH начала осаждения гидроокиси из p-ров  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  с конц-ей  $\text{Ce}^{4+}$   $2,01 \cdot 10^{-3}$ ,  $4,81 \cdot 10^{-3}$  и  $6,72 \cdot 10^{-3}$  равно соответственно 2,60, 2,30 и 2,00. Производство растворимости гидроокиси Ce составляет  $4,18 \cdot 10^{-51}$  ( $1,54 \cdot 10^{-51}$ ).

С. Дракин

39292. Окислительные титрования в щелочной среде. Бичкен (Oxidációs titrálások lúgos közegben. Bitskei József), Magyar tud. akad. Kem. tud. oszt. közl., 1956, 7, № 3-4, 287—298 (венг.)

См. РЖХим, 1958, 7521

39293. Гидразинометрия. Предварительное сообщение. Секереш, Молнар, Надъ (Adatok a hidrazinometriás mérésekhez. (Előzetes közlemény). Szekeres László, Molnár László G., Nagy Mária), Magyar kém. folyóirat, 1957, 63, № 10, 294—295 (венг.; рез. франц.)

Конечную точку титрования p-ром  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$  (при определении окислителей) можно установить, кроме применяемого потенциометрич. способа, более просто при помощи йод-крахмального индикатора (1 капля щел. p-ра йода + 1 мл p-ра крахмала). Примером может служить определение бромата в присутствии ионов  $\text{Br}^-$ . Во время титрования p-р бесцветен, так как  $\text{I}_2$  не действует на крахмал.

И. Криштофори

39294. Кольцевая микрохимия. Новый аналитический метод. Стивен (Ring microchemistry. A new

analytical method. Stephen W. I.), Research, 1957, 10 № 11, 429—436 (англ.)

Описывается простой и быстрый метод капельного анализа для качеств. и колич. определения или разделения малых кол-в ( $<0,1 \mu$ ) неорганич. ионов или смесей ионов, заключающийся в том, что одна или несколько капель исследуемого p-ра наносится на кружок фильтровальной бумаги диам.  $\sim 5,5$  см, помещенный на спец. кольцевую воздушную баню, и из образовавшегося пятна определяемый элемент вымывается в узкую кольцевую зону с помощью подходящего р-рителя, вытекающего из капилляра в центре пятна. Обнаружение кольцевых зон производится с помощью специфич. цветных р-ций, а интенсивность окраски зон используется для визуального колориметрич. определения (точность 5%). Метод особенно пригоден для анализа очень малых кол-в исследуемого материала, а в сочетании с бесстружковым электроотбором пробы может успешно применяться в заводских лабораториях при анализе различных металлов и сплавов. Дается описание используемой аппаратуры и примеры применения метода.

А. Горюнов

39295. Аналитическая ректификация в сочетании с инфракрасной спектроскопией. Кёслер, Водернал (Analytická rektifikace ve spojení s infračervenou spektroskopií. Kössler Ivo, Vodehnal Josef), Chem. listy, 1957, 51, № 5, 869—874 (чешск.); Collect. Czechosl. chem. commun., 1958, 23, № 2, 191—197 (нем.; рез. русск.)

Авторы описывают метод определения числа компонентов при аналитич. ректификации путем измерения ИК-спектров отдельных фракций и исследования интенсивности отдельных полос. Этот метод дополняет метод определения компонентов на основе кривой перегонки и показателя преломления отдельных фракций. Преимущество сочетания ИК-спектроскопии с ректификацией — в возможности определить компоненты, присутствующие в столь незначительных конц-ях, что их нельзя выделить. Возможности метода продемонстрированы на примере ректификации диэтилбензола.

О. Knessl

39296. Определение криоскопических констант, используемых для определения чистоты по точке затвердевания. Барнард-Смит, Уайт (The evaluation of cryoscopic constants for use in the determination of purity by the freezing point method. Barnard-Smith D. G., White P. T.), Analyt. chim. acta, 1957, 17, № 1, 125—132 (англ.; рез. нем., франц.)

Для определения криоскопич. констант, используемых для вычисления степени чистоты в-в по ф-ле  $x = A(T_0 - T)_f$  ( $x$  — содержание примеси, мол.%,  $T_0$  — абс. т-ра затвердевания основного компонента при 100%-ной чистоте,  $T$  — абс. т-ра равновесия,  $A$  — криоскопич. константа), предложено измерять точку затвердевания в описанном ранее приборе (Glasgow A. R. и др., J. Res. Nat. Bur. Standards, 1945, 25, 355). Прибор этот модифицирован путем применения в качестве мешалки системы из Al-лопастной и регулирования скорости теплопередачи путем изменения разрежения между двойными стенками пробирки. Т-ру контролируют при помощи Hg-термометра сопротивления. Пробу (25 мл) вносят в пробирку (охлаждаемую при помощи жидкого азота или смеси твердая  $\text{CO}_2$ -ацетон), быстро охлаждают до т-ры, на  $\sim 30^\circ$  выше точки затвердевания, и затем, регулируя степень нагревания, начинают измерять скорость снижения т-ры. Для в-в с низкой скрытой теплотой плавления охлаждение ведут медленно и наоборот. Т-ру измеряют через интервалы в 1 мин. После охлаждения т-ры, на  $\sim 30^\circ$  ниже точки затвердевания, пробирку



помещают в баню с водой или льдом и регистрируют скорость повышения т-ры. Скрытую теплоту плавления  $\Delta H f_0$ , необходимую для вычисления криоскопич. константы, вычисляют по ф-ле  $\Delta H f_0 = MZK/g \text{ кал/моль}$ , ( $Z$  — время затвердевания,  $K$  — скорость теплопередачи в кал/мин,  $g$  — вес в-ва,  $M$  — мол. вес) принято, что для углеводов, серосодержащих соединений и спиртов теплоемкость составляет 0,43 кал/град. Метод проверен на 12 органич. соединениях. Установлено, что погрешность определения степени чистоты в-в со скрытой теплотой плавления  $> 1,4 \text{ ккал/моль}$  составляет  $\pm 10\%$ , а со скрытой теплотой плавления  $< 1,4 \text{ ккал/моль}$   $\pm 20\%$ .

Т. Леви

39297. Некоторые данные к броматометрии. Предварительное сообщение. Секереш, Шугар, Папп (Adatok a bromatometriás mérésekhez. (Előzetes közlemény). Szekeres László N., Sugár Erzsébet, Papp Éva F.), Magyar kém. folyóirat, 1957, 63, № 9, 264 (венг.; рез. франц.)

При броматометрич. определении арсенита и антимонита с успехом применим обратимый йодо-крахмальный индикатор. Конц-ия HCl может колебаться от 3 до 7%. Во время титрования р-р имеет синий цвет, который к моменту окончания р-ции исчезает, и р-р становится бесцветным вследствие образования JBr.

А. Горюнов

39298. Кислотная функция  $H_0$  и функции относительной индикаторной кислотности. Пол, Лонг ( $H_0$  and related indicator acidity functions. Paul M. A., Long F. A.), Chem. Revs, 1957, 57, № 1, 1—45 (англ.)

Обзор. Библ. 101 назв.

39299. Титрование в неводной среде. Ван-Паукке (Titrations in non-aqueous solvents. Van Poucke R.), Ind. chim. belge, 1957, 22, № 3, 271—284 (англ.; рез. франц., флам.)

Изложены теоретич. основы метода кислотно-основного титрования в неводн. среде и применение его для определения органич. к-т и их ангидридов, енолов, амидов, фенолов и почти всех органич. оснований, а также некоторых органич. и неорганич. солей. Библ. 48 назв.

Н. Чудинова

39300. Обобщение понятия системы кислота — основание и титрование в неводной среде. Риккони, Фьорани (La generalizzazione dei sistemi acido-base e le titolazioni in ambiente non acquoso. Riccoboni Luigi, Fiorani Mario), Boll. chim. farmas., 1957, 96, № 11, 497—526 (итал.)

Обзор. Библ. 55 назв.

Н. Туркевич

39301. Приготовление и установка титра растворов трехвалентной меди для титриметрического анализа. Еншовский (Herstellung und Einstellung von Kupfer (III)-Normalösungen. Jenšovský Lubor), Сб. чехосл. хим. работ, 1957, 22, № 5, 1564—1568 (нем.; рез. русск.)

См. РЖХим, 1957, 41397.

39302. N-ацилфенилгидроксилламины; влияние природы радикала на аналитические свойства. Армор, Райан (N-acyl substituted phenylhydroxylamines: the effect of radical change on analytical behavior. Armour C. A., Ryan D. E.), Canad. J. Chem., 1957, 35, № 12, 1454—1460 (англ.)

Описан синтез гексаноил-(I), гептаноил-(II), циклогексаноил-(III), бензоил-(IV), никотинил-(V), теноил-(IV) и фурилфенилгидроксилламина (VII), а также ацетилгидроксилламина (VIII). I—VIII представляют собой белые кристаллич. в-ва, т-ры плавления которых составляют 67, 60, 124, 121, 134, 97, 134 и 30° соответственно. IV—VII при pH 4 с Cu образуют обильные зеленые осадки сразу после смешения р-ров, в то время как реагенты, содержащие алифатич. радикалы (I, II, III и VIII), взаимодействуют с Cu медленно с образованием голубовато-зеленых осадков. I—VIII реагируют с

Fe при pH 2 с образованием растворимых комплексов, сообщающих р-рам интенсивную пурпурную окраску. При добавлении  $\text{CH}_3\text{COONa}$  выпадают обильные красновато-коричневые осадки (IV—VII), растворимые в органич. р-рителях, или небольшое кол-во красно-коричневой маслянистой жидкости (I и II). VIII образует растворимый комплекс, сообщающий р-рам оранжевую окраску. Методом физ. хим. анализа установлено, что в спирт. р-рах при pH 1,7 Fe с IV образует пурпурный комплекс состава 1:1 с максимумом поглощения при 530 мμ. При pH 4,8—7,0 образуется оранжевый комплекс при отношении Fe:IV = 1:3. Максимум поглощения находится при 440 мμ, коэф. мол. поглощения (КМП) составляет 4495. Определены константы устойчивости (КУ) комплексов Fe с I—VII состава 1:3 (логарифмы КУ соответственно равны 13,6; 14,0; 13,6; 14,1; 13,1; 12,5 и 12,8). Для определения Fe в водн. р-рах рекомендуется IV, однако в спирт. р-рах VI и VII образуют комплексы, характеризующиеся большими КМП (5180 и 5295 соответственно).

А. Немодрун

39303. Исследование внутрикомплексобразующих агентов для экстракции лантанидных и актинидных элементов. Дюрсен (Investigation on chelating agents for the extraction of lanthanide and actinide elements. Dyrssen David), Svensk kem. tidskr., 1956, 68, № 4, 212—246 (англ.)

Изучена экстракция (Э) внутрикомплексных соединений актинидов (А) и лантанидов (Л):  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Th}^{4+}$  и  $\text{UO}_2^{2+}$ . В качестве р-рителя (Р) обычно применялся  $\text{CHCl}_3$  (I) или метилизобутилкетон (II). Как правило, природа Р оказывала незначительное влияние на Э ионов  $\text{M}^{3+}$  или  $\text{M}^{4+}$ . Исключение представляют ионы типа  $\text{MO}_2^{2+}$ , которые значительно лучше экстрагируются О-содержащими Р. В качестве комплексобразователей (К) для А и Л могут быть использованы 1,3-дикетоны (III), 1,2-изонитрозокетоны (IV), бис-салицилальдегидэтилендинимины (V), трополон (VI), кувферон (VII), гидроксамовые к-ты (VIII) и различные производные 8-оксихинолина (IX). III—V образуют шестичленные циклы; VI—IX — пятичленные. Среди III наиболее пригоден для Э А и Л теноилтрифторацетон (X), который обычно применяют в бензольном р-ре. Для Э  $\text{UO}_2^{2+}$  лучше использовать р-ры X в II. Среди IV для Э А пригоден 1-нитрозо-2-нафтол и 2-нитрозо-1-нафтол. Th можно экстрагировать на 90—99% из р-ров с pH 1,5 0,1—0,5 М р-ром дисалицилальэтилендинимина в I или  $\text{C}_6\text{H}_6$ . При хлорформной Э  $\text{Th}^{4+}$  и  $\text{UO}_2^{2+}$  в качестве К пригоден VI. 3-валентные ионы хорошо экстрагируются из разб. р-ров ( $< 10^{-4} \text{ M}$ ) в виде комплексов с VII при использовании II в качестве Р. Если Р служит I, то коэф. распределения комплексов с VII имеет менее благоприятное значение, чем при Э в II. Для Э  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Th}^{4+}$  и  $\text{UO}_2^{2+}$  очень хорошим К является N-фенилбензо-гидроксамовая к-та. Фосфорные аналоги VIII также могут быть использованы в качестве К при Э. IX дает хорошие результаты при отделении La от Sm с использованием простой колонки и I в качестве Р. При Э  $\text{Th}^{4+}$  большую эффективность обеспечивает применение 5-ацетил-8-оксихинолина. На величину общей константы равновесия экстракционного процесса (КР) влияют заряд и радиус иона (r) металла. Для исследованных А и Л  $1/N \lg K \text{ РР}$  при использовании X в качестве К и  $\text{C}_6\text{H}_6$  в качестве Р линейно возрастает с величиной ионного потенциала  $N/r$ . Линейная зависимость между этими величинами выполняется и при использовании других К, а также для элементов других групп, напр. щел.-зем. металлов. Ранее установленная линейная зависимость между показателем константы кислотной диссоциации ( $\text{pK}_a$ ) К и логарифмом константы комплексности (Calvin M., Wilson K. W., J. Amer. Chem. Soc., 1945, 67, 2003) выполняется

для Э Th с 5-метил- и 5-ацетилоксихинолином в качестве К. Результаты Э с применением 2-метил- и 5,7-дихлоро-8-оксихинолинов указывают на отклонение от этого соотношения вследствие изменения структуры вблизи циклообразующей группировки. По мнению авторов, структурные изменения, ведущие к понижению  $pK$ , обуславливают возрастание  $KP$ , т. е. благоприятствуют Э. Применение неассоциированных Р благоприятствуют Э, если гидрофобные адденды хорошо экранируют ион металла. Поэтому введение гидрофобных электрофильных групп (галогены,  $CF_3$ ) поблизости от циклообразующей группировки обычно ведет к повышению  $KP$ . С усилением межмолекулярного притяжения в результате введения в молекулу Р keto- или гидроксильных групп коэф. распределения комплекса уменьшается. Если ион металла лишь частично экранирован аддендами, то Э может благоприятствовать применение Р с гидрофильными группами. Если поблизости от гидрофильных атомов вводятся заместители больших размеров, создаются стерич. препятствия, затрудняющие Э. Влияние различных факторов на основные параметры экстракционного процесса подробно рассматривается для случая Э  $Th^{4+}$ . Н. Полянский

39304. Изучение комплексных соединений диметилглиоксима с металлами. Бабко (Вывення комплексних сполук диметилгліоксиму з металами. Бабко А. К.), Наук. зап. Київськ. ун-т, 1956, 13, 241—257 (укр.)

Комплексные соединения (КС) диметилглиоксима (I) с металлами изучены методом физ.-хим. анализа (ФХА). Определена растворимость I. Найденно, что она сильно зависит от  $t$ -ры и повышается от  $3,8 \cdot 10^{-3}$  моль/л при  $18^\circ$  до  $7,9 \cdot 10^{-2}$  моль/л при  $100^\circ$ . При  $pH < 10$  не наблюдается заметного изменения растворимости I. При  $pH > 11$  растворимость увеличивается за счет перехода I в ионное состояние ( $HDm^-$ ). При  $pH \sim 13,7$  образуется двузамещ. соль I. Константа первой ступени кислотной диссоциации I равна  $8 \cdot 10^{-12}$ . Произведение растворимости  $Ni(HDm)_2$  (II) равно  $2 \cdot 10^{-25}$ . Физ.-хим. анализ системы  $Ni^{2+}$ , I — окислитель показывает, что в щел. р-ре образуется растворимое сильноокрашенное КС, при образовании которого компоненты взаимодействуют в соотношении 1:3:3. Приведены данные, подтверждающие, что КС состоит из  $Ni^{2+}$  и нестабильного продукта окисления I. Методом изомольярных серий найдено, что  $Fe^{2+}$  и I образуют КС в соотношении 1:2. Поведение КС при электролизе и изучение зависимости равновесия от  $pH$  р-ра подтверждают, что КС соответствует ф-де  $Fe(HDm)_2$  (III). Константа нестойкости III равна  $2 \cdot 10^{-13}$ . При изменении соотношения компонентов и условий р-ции образуются также  $Fe(HDm)^+$ ,  $FeDm$  и  $FeDm_2^{2-}$ . Измерение оптич. плотностей изомольярных смесей р-ров  $Cu^{2+}$  и I показало, что при  $pH \sim 4,5$   $Cu^{2+}$  реагирует с I в соотношении 1:1, при  $pH 7-8$  в соотношении 1:2. Константа нестойкости  $Cu(HDm)$  составляет  $0,8 \cdot 10^{-10} - 1,5 \cdot 10^{-10}$ . Изучение КС металлов с I позволило найти условия колич. осаждения Ni в присутствии Cu. Для этого при  $pH 4,3$  добавляют такое кол-во I, которое соответствует сумме  $Ni + Cu$ . Предложено прямое титрование Ni и Co р-ром I. Для определения точки эквивалентности каплю титруемого р-ра помещают на полоску фильтровальной бумаги, под которой находится вторая индикаторная полоска, пропитанная р-ром I. Титрование ведут до прекращения образования красного пятна на индикаторной бумаге. Аналогично определяют Co. Разработан способ фотометрич. определения Ni, основанный на экстрагировании II хлороформом и измерении светопоглощения при 465 м $\mu$ . Cr, Mn и другие элементы при этом не мешают. А. Немодрук

39305. Об устойчивости водных щелочных растворов дитиола. Боде, Шафф (Über die Beständigkeit wässriger alkalischer Dithiollösungen. Bode Helmut, Schaaff Günter), Z. analyt. Chem., 1958, 159, № 3, 182—195 (нем.)

Исследована устойчивость водно-щел. р-ров дитиола (I) в различных условиях. Содержание неизмененного I определялось фотометрически после прибавления  $Sn(2+)$ , а также маргацево-пиридиновым методом, основанном на измерении интенсивности окраски, образующейся при смешении р-ра I в изопропиловом спирте с водно-пиридиновым р-ром  $Mn(CH_3COO)_2$ . Показано, что 0,2%-ные р-ры I в 0,2 н. NaOH при  $20^\circ$  в присутствии  $O_2$  воздуха чрезвычайно неустойчивы (за 1 сутки конц-ия I уменьшается в  $\sim 2$  раза). Снижение  $t$ -ры при хранении с  $20$  до  $0^\circ$  уменьшает скорость разложения I в  $\sim 2,5$  раза. При хранении р-ров I при  $0^\circ$  в атмосфере  $N_2$  или  $H_2$  достигается значительное снижение скорости разложения I (содержание неизмененного I уменьшается в 2 раза только через  $\sim 10$  суток). Присутствие даже следов некоторых солей тяжелых металлов (Cu, Fe) сильно снижает устойчивость р-ров I. Добавки тиогликолевой к-ты (II) полностью подавляют разложение I в течение определенного периода (зависящего от конц-ии II и условий хранения), по истечении которого конц-ия I в р-ре начинает быстро уменьшаться. 0,2%-ный р-р I в 0,2 н. NaOH, содержащий II (0,5 мл 80%-ной II в 100 мл), при хранении в атмосфере  $N_2$  при  $0^\circ$  не изменяется  $\sim 75$  дней. При замене  $N_2$  воздухом этот срок сокращается до  $\sim 3$  дней. Р-ры I, не защищенные от дневного света, показывают меньшую устойчивость (на  $\sim 10\%$ ), чем р-ры, хранящиеся в темноте.

А. Немодрук  
39306. Комплексометрическое титрование. Уэно, Сайсин-но бунсэки-кагаку, 1958, № 9, 89—99 (японск.)

Обзор. Библ. 33 назв. А. Бусев  
39307. Технический анализ. Мак-Доналд (Analysis for industry. McDonald A.), Industr. Chemist, 1956, 32, № 382, 545—547 (англ.)

Обзор применения аскорбиновой к-ты как восстановителя. Библ. 24 назв. А. Бусев

39308. Термогравиметрический пиролиз тетрафенилборатов некоторых металлов. Уэндландт (Thermogravimetric pyrolysis of some metal tetraphenylboron compounds. Wendlandt Welsey W.), Chemist Analyst, 1957, 46, № 2, 38—39 (англ.)

С помощью термовесов исследовано разложение тетрафенилборатов Li (I), Na (II), Ag (III), Hg(1+) IV и Hg(2+) (V) в навесках  $< 0,1$  г при скорости нагревания 4,5 град/мин. Т-ры начала разложения для I—V соответственно равны  $140^\circ$ ,  $200^\circ$ ,  $65^\circ$ ,  $95^\circ$  и  $200^\circ$ . Быстрое разложение I, II и III происходит при  $t$ -рах  $305-340^\circ$ ,  $275-310^\circ$  и  $65-265^\circ$ ; при дальнейшем повышении  $t$ -р идет более медленное разложение, приводящее к образованию  $LiBO_2$  (при  $620^\circ$ ),  $NaBO_2$  (при  $764^\circ$ ) и смеси  $AgBO_2$  и Ag (при  $480^\circ$ ). Разложение IV и V протекает непрерывно и заканчивается при  $350^\circ$  или соответственно  $515^\circ$ ; продукты разложения полностью улетучиваются. И. Рыс

39309. Сравнение некоторых новых хроматографических бумаг. Мацек, Гацаперкова (Porovnání některých novějších papírů pro chromatografii. Macek Karel, Hascaprková Jaroslava), Chem. listy, 1957, 51, № 5, 895—898 (чешск.)

Произведено сравнение веса, толщины, впитывающей способности, емкости, скорости движения 26 бумаг для хроматографии Ватман, Шлейхер — Шюль, Мунктедл, Нидершлаг WF и двух опытных чехословацких бумаг. Их пригодность для разделения оценивали при помощи смесей аминокислот, сахаров, сте-



роидов и алкалоидов. В качестве стандартной хроматографич. бумаги можно рекомендовать бумагу Ватман № 1 или Шлейхер-Шюльц 2043 М 1. Для быстрого разделения пригодны бумага Ватман № 54 или Ватман № 31 ЕТ. Оптимальной емкостью обладала бумага Шлейхер-Шюльц 2071.

Bedfich Meloun  
39310. Метод электростатического разряда для локализации зон на бумажных хроматограммах. Часть I, II. Блейк (Electro-static discharge method of zone location for paper chromatographs. Parts I, II. Blake G. G.), *Anal. chim. acta*, 1957, 17, № 5, 489—491; 492—493 (англ.; рез. нем., франц.)

I. Если наружную поверхность верхней части обычной осветительной электролампы покрыть проводящим слоем и соединить этот слой с электроскопом (Э), то последний принимает электростатич. заряд (ЭСЗ), равный максим. значению напряжения электр. сети, питающей нить накала электролампы. Если же в цепи Э имеется утечка, то ЭСЗ его соответственно снижается, но поддерживается непрерывно на том или ином уровне до тех пор, пока горит электролампа. Это явление и использовано автором для локализации зон на бумажных хроматограммах (БХРГ), причем утечкой в цепи Э служит сама БХРГ (в виде полоски), помещаемая (и перемещаемая) в зазоре между двумя линейными (проволочными) электродами, один из которых соединен с Э, а другой заземлен. Для увеличения электростатич. емкости Э между ним и землей включают еще небольшой конденсатор ( $\approx 0,0005$  мф). При перемещении БХРГ во время прохождения хроматографич. зоны (ХЗ) или пятна (ХП), содержащих проводящие ток в-ва, мимо электродов в цепи возникает ток утечки, пропорционально которому уменьшается ЭСЗ на Э. Листочек спадает, и величина этого спадания, являющаяся мерой кол-ва в-ва, присутствующего в зоне, может быть измерена, если зрительная труба Э снабжена окулярным микрометром. Для качества локализации ХЗ может быть применена также индикация с помощью неоновой лампочки. Возможно также питание прибора и от высоковольтной батареи. II. Описывается еще один способ создания в БХРГ непрерывного электростатич. тока (ЭСТ), используемого автором для локализации и измерения ХЗ или ХП. Способ основан на том, что между электростатич. напряжением (ЭСН), заряжающим конденсатор, и электр. сопротивлением участка ХЗ, проходящего между двумя линейными (проволочными) электродами, существует линейная зависимость. Автор установил, что, кроме описанных им ранее источников электронов, служащих для создания непрерывного ЭСТ и ХЗ, весьма подходящим и удобным источником для этой же цели является нить радиолампы (Р). Если Р включить по схеме лампового вольтметра, то получается прибор, позволяющий измерять изменения заряжающего ЭСН, пропорциональные изменениям электр. сопротивления вдоль ХЗ или ХП, т. е. пропорциональные распределению в-ва в последних. Линейные электроды включают в электр. схему на место обычного сопротивления утечки сетки Р, соединяя один из электродов, а также одну из обкладок конденсатора с управляющей сеткой Р, а другой электрод и другую обкладку конденсатора — с землей. Приведена принципиальная схема прибора на основе триода 6SN7GT и чертеж, поясняющий взаимное расположение линейных электродов и БХРГ, и способ перемещения последней мимо электродов.

А. Горюнов

39311. Двухступенчатая газо-жидкостная хроматография. Симмонс, Снайдер (Two-stage gas-liquid chromatography. Simmons M. C., Snyder L. R.), *Anal. Chem.*, 1958, 30, № 1, 32—35 (англ.)

Для более совершенного разделения компонентов низко- и высококипящих нефтяных фракций применяется последовательное хроматографирование через две колонки — с неполярной и с полярной неподвижными фазами. При этом, однако, иногда наблюдается повторное смещение зон во 2-й ступени. Во избежание этого предлагается новая схема включения колонок, позволяющая переходить от последовательного к параллельному членению потока газа-носителя (He) без изменения скорости его подачи. При параллельном включении одной или нескольких колонок 2-й ступени в каждую из них может быть подана отдельная фракция от колонки 1-й ступени для более детального разделения содержащихся в них компонентов, без опасности наложения зон из других фракций. Описано конструктивное оформление новой системы, собранной из готовых узлов промышленного изготовления.

В. Анохин

39312. Исследования по газофазной хроматографии. II. Количественный анализ с применением аппарата, сконструированного авторами. Фукуда, Омориги, Кусамэ (Fukuda Tomio, Omori Hisatsugu, Kusama Tokishige), *Бунсэки Kagaku, Japan Analyst*, 1957, 6, № 10, 647—650 (японск.; рез. англ.)

Предложен аппарат для газовой хроматографии, состоящий из U-образной хроматографич. колонки (ХК) (заполненной активированным углем или смесью казельгура с трикрезилфосфатом в отношении 3:2), очистительно-регулирующего устройства для  $N_2$  (газ-носитель) и газоанализатора (Г), показания которого соответствуют силе электр. тока, проходящего через Pt-проволоку, помещенную в выходящую из ХК газовую смесь. С изменением состава газа, окружающего Pt-проволоку, изменяется его теплопроводность, вследствие чего изменяется т-ра Pt-проволоки, что вызывает изменение ее сопротивления и силы проходящего тока. Для устранения влияния внешних температурных изменений ХК и Г помещены в паровую рубашку, обеспечивающую постоянную т-ру во всех частях аппарата (100°). По хроматограмме (показания Г — время в минутах) с помощью калибровочных кривых определяют состав анализируемого газа. Ошибка определения  $\pm 1\%$ . Результаты анализа городского газа, газов крекинга и смеси ароматич. углеводородов хорошо совпадают с данными, полученными другими методами. Часть I см. РЖХим, 1958, 10738. А. Немодрук

39313. Кулонометрия в применении к хроматографии в газовой фазе. Либерти (Coulometry applied to gas-phase chromatography. Liberty A.), *Anal. chim. acta*, 1957, 17, № 2, 247—253 (англ.; рез. нем., франц.)

Для идентификации и колич. определения компонентов смеси, разделенных посредством газовой хроматографии, применяется «микрокулолитратор» с ручной или автоматич. записью, имеющий следующие характеристики: источник постоянного тока 0,2—40 мА; при определенном сигнале индикаторных электродов обеспечивается прекращение тока и автоматич. определение конечной точки титрования; электронное устройство подает посредством сервосистемы ток, сила которого пропорциональна интенсивности индикаторного сигнала. Выделяемые хроматографически компоненты или  $CO_2$ , образующаяся при их сжигании, непрерывно поглощаются соответствующими р-рами и титруются ионами, генерируемыми на электродах. Для органич. к-т и  $CO_2$  применяется потенциометрич. (РЖХим, 1957, 19488) или фотометрич. титрование; для разделения меркаптанов — амперометрич. титрование (РЖХим, 1956, 72054). Приведены хроматограммы разделения насыщ. жирных к-т (от муравьиной до каприловой) и меркаптанов ( $C_3$ ,  $C_4$ ,  $C_5$ ). Б. Анвар

39314. Разделение моно-*n*-бутилфосфорной, ди-*n*-бутилфосфорной и фосфорной кислот с помощью хроматографии на бумаге. Черрай, Чезарано, Гадда (Separation of mono-*n*-butyl phosphate, di-*n*-butyl phosphate and phosphoric acid by paper chromatography. Cerrai E., Ceserano C., Gadda F.), *Energia nucl.*, 1957, 4, № 5, 405—410 (англ.; рез. итал.)

Разработан метод разделения моно-*n*-бутилфосфорной (I), ди-*n*-бутилфосфорной (II) и фосфорной (III) кислот с помощью хроматографии на бумаге. На полоски фильтровальной бумаги для хроматографии (ватман № 1), предварительно обработанные 0,1 н. HCl, промытые водой и высушенные при 85°, наносят 0,1 мл р-ра смеси I, II и III в уайт-спирите (IV). В качестве элюента применяется водн. фазу (VF), образующуюся после расслаивания смеси, состоящей из бутанола, муравьиной к-ты и воды (в отношении 2:3:4). В течение 3,5 часа р-ритель передвигается на 30 см. Компоненты анализируемого р-ра за это время хорошо разделяются ( $R_f$  для I, II и III составляет 0,76, 0,93 и 0,11 соответственно). Хроматограммы в течение 15 мин. выдерживают при 90°. После опрыскивания 0,04%-ным р-ром бромфенолового синего (в 95%-ном спирте), pH которого предварительно устанавливают равным 5,2 (добавлением 0,1 н. NaOH), появление желтых пятен на голубом фоне указывает на присутствие в анализируемом р-ре соответствующих компонентов. Другой, более чувствительный, метод определения I—III основан на образовании молибденовой сини. Смесь, состоящую из 5 мл 60%-ной HClO<sub>4</sub>, 10 мл 0,1 н. HCl и 25 мл 4%-ного р-ра (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, разбавляют водой до 100 мл и полученным р-ром опрыскивают хроматограммы (из расчета 1 мл на 100 см<sup>2</sup>). Высушивают на воздухе, затем выдерживают в течение 7 мин. при 85° и помещают в атмосферу H<sub>2</sub>S. Образование синих пятен указывает на присутствие соответствующих компонентов. Метод применен для изучения гидролиза три-*n*-бутилфосфата (V). 60%-ный р-р V в IV энергично размешивают с 6 н. HNO<sub>3</sub> при 60 и 85° и т-ры кипения I—III определяют в VF и органич. фазе (OF). Найдено, что V при 60° практически не подвергается гидролизу и только после 7-часовой обработки в OF обнаружены следы II. Даже через 48 час. II был обнаружен только в OF; I и II отсутствовали как в OF, так и в VF. При обработке V при 85° в OF обнаружен II через 2 часа и небольшое кол-во II найдено в VF через 12 час. При обработке 100%-ного V 6 н. HNO<sub>3</sub> при т-ре кипения уже через 4 часа в OF, кроме II, найден I и небольшие кол-ва I и III в VF.

А. Немодрук  
39315. Электрохимические методы анализа. Камбара, Сайсин-но бунсэки-кагаку, 1958, № 9, 116—125 (японск.)  
Обзор. Библ. 43 назв.  
39316. Гальваноэлектрические определения в аналитической практике. Иованович (Galvanoelektrična odredjivanja u analitičkoj praksi. Jovanović M. M.), *Tehnika*, 1957, 12, № 8, *Hem. ind.*, 11, № 8, 130—132 (сербо-хорв.; рез. англ.)  
Обзор гальваногравиметрич. и гальванокүлонометрич. методов, применяемых в аналитич. практике. Библ. 10 назв.  
39317. Новый метод стандартизации в полярографии. Портер (New method for polarographic standardization. Porter John T., II), *Analyt. Chem.*, 1957, 29, № 11, 1638—1639 (англ.)  
Предлагается новый метод стандартизации полярографич. капилляров (K), опирающийся на у-рние Илковаича. Условием применимости метода является постоянство отношения между высотами полярографич. волн и конц-иями для двух восстанавливающих

в данном р-ре ионов. Метод заключается во введении поправок на изменение в характеристиках K, которые определяют по изменению величины диффузионного тока при проведении сравнительного восстановления в анализируемой и сравнительной (не обязательно того же самого состава) системах. Практически определяют величину константы пропорциональности между током и конц-ией одновременно в обеих системах. Полученным значением константы для анализируемой системы пользуются обычным образом до наступления изменений в характеристике K. Последнее корректируют, определяя отношение между новой константой для сравнительной системы и сравнительной константой, которая была определена при калибровании анализируемой системы. Исправленной величиной пользуются до наступления новых изменений в характеристике K и т. д. Метод очень полезен при корректировании малых изменений в свойствах K или при замене одного K другим, имеющим одинаковый диаметр и длину; метод, однако, страдает некоторыми ограничениями, связанными с недостатками у-рния Илковаича.

А. Горюнов

39318. О полярографировании в безводной уксусной кислоте I. Введение. Чигалик, Шимек (Polarografie v bezvodé kyseliné octové I. Úvodní sdělení. Čihalík Jaroslav, Šimek Josef), *Chem. listy*, 1957, 51, № 7, 1283—1288 (чешск.)

В качестве фона при полярографировании в лед. CH<sub>3</sub>COOH наиболее пригодны насыщ. р-ры LiCl, NaClO<sub>4</sub>, Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, ацетаты NH<sub>4</sub> и Na, а также р-ры H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl и HClO<sub>4</sub> в лед. CH<sub>3</sub>COOH. Эти р-ры обладали при условиях опыта сопротивлением 2000—12 000 ом. В качестве электрода сравнения применяется насыщ. каломельно-ацетатный электрод. Он представляет собой Hg, покрытую пастой Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> в соприкосновении с насыщ. р-ром LiCl в безвод. CH<sub>3</sub>COOH (~2,5 M). Электрод не поляризуется. Для элемента + Hg|Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, насыщ. KCl в H<sub>2</sub>O||HAc + LiCl в H<sub>2</sub>O||насыщ. LiCl в HAc, Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>|Hg — определена э.д.с. при постоянном отношении [HAc]:[LiCl] = 6,87:1 при разных конц-иях CH<sub>3</sub>COOH. Экстраполированием э.д.с. до 17,25 M (лед. CH<sub>3</sub>COOH) получено значение 55 мв относительно насыщ. каломельного электрода. При обычных полярографич. измерениях можно в качестве электрода сравнения пользоваться слоем ртути на дне полярографич. сосуда в анализируемом р-ре, который, однако, должен содержать Cl<sup>-</sup>. Только при соблюдении этих условий Hg-электрод сравнения не поляризуется. Максимумы подавляют в р-рах CH<sub>3</sub>COOH после прибавления желатина или же фуксина. В отличие от прежних данных, появление максимумов вызвано вихревым движением р-ра. Получены электрокапиллярные кривые в присутствии различных электролитов в лед. CH<sub>3</sub>COOH.

Petr Zuman

39319. Полярографическая кулометрия. Новый метод определения концентраций. Прост, Поос (Polarocoulombmetrie. Eine neue Methode der Konzentrationsbestimmung. Proszt J., Poós L.), *Period. polytechn.*, 1957, 1, № 1, 25—33 (нем.)

В полярографич. установке с Hg-капельным катодом гальванометр заменен на микрокулометр спец. конструкции. При восстановлении деполаризатора вместо диффузионного тока при том же потенциале измеряют протекшее за строго определенный промежуток времени кол-во электричества, величина которого пропорциональна конц-ии деполаризатора в р-ре. Определение производится быстро, полуавтоматически, с точностью, превышающей точность обычной полярографии анализа, особенно при определении нескольких электровосстанавливающихся в-в или в-в, образующих нечеткие волны.

Н. Чудинова



39320. Изучение поведения некоторых металлов в качестве микроэлектродов при амперометрическом титровании. Мусина Т. К., Сонгина О. А., Уч. зап. Алма-Атинск. гос. пед. ин-т, 1957, 8, 174—185

Исследованы возможности применения Au, Ag, Cu, W и Ta в качестве микроэлектродов для амперометрич. титрования. Электроды из W и Ta готовились в виде пластинок  $8 \times 1,5$  мм и  $5 \times 1$  мм, из Ag, Cu, Au — в виде проволоки длиной 5 мм и диам. 1 мм. Для всех электродов исследования проводились в следующих условиях:  $0,1 M H_2SO_4$  (pH 1);  $CH_3COOH$  (pH 4);  $1,75 M NH_4Cl + 0,02 M NaOH$  (pH 8);  $0,025 M CH_3COONa + 0,02 M NaOH$  (pH 10);  $0,02 M NaOH$  (pH 12). В качестве электрода сравнения использовался меркурий-дидный электрод ( $E_0 = +0,017$  в по отношению к водородному). Поведение микроэлектродов изучалось как при катодной, так и анодной поляризации. Показано, что Cu- и Ta-электроды неприменимы для амперометрич. титрования ни в катодной, ни в анодной области: Cu — вследствие высокой реакционной способности металла, Ta — вследствие инертности и легкой пассивируемости; Au-электрод обладает весьма высоким перенапряжением выделения  $O_2$  ( $+0,5$  в в щел. и  $+1,0—+1,2$  в в кислых р-рах); Au является хорошим материалом для электродов при анодной поляризации; W-электрод применим в процессе катодной поляризации ( $E_H$  равно  $-0,5$  в) и неприменим при анодной поляризации; Ag-электрод обладает невысоким потенциалом восстановления  $O_2$  в анодной области ( $+0,4$  в), но может быть успешно применен в некоторых процессах при катодной поляризации ( $E_H$  равно  $-0,4$  в при pH 4 и  $-1,2$  в при pH 10—12).

Р. Моторкина

39321. Электрофорез галогенидных комплексов  $Hg^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  и  $Cu^{2+}$ . I. Хлоридные комплексы в соляной кислоте. II. Зависимость подвижности от концентрации иона металла. Пучар (Elektrophorese der Halogenokomplexe von  $Hg(II)$ ,  $Bi(III)$ ,  $Cd(II)$ ,  $Pb(II)$  und  $Cu(II)$ . I. Chlorokomplexe in Chlorwasserstoffsäure. II. Abhängigkeit der Beweglichkeiten von der Konzentration des Metallions. Pučar Zvonimir, Analyt. chim. acta, 1957, 17, № 5, 476—484; 485—488 (нем.; рез. англ., франц.)

I. Для электрофореза на фильтровальной бумаге р-ров сильных электролитов высокой конц-ии при сильном токе и высоком напряжении сконструирован прибор, исключающий испарение в процессе работы. Постоянство т-ры достигается циркуляцией тяжелого бензина в пространстве, примыкающем к полоске бумаги, с одновременным наружным охлаждением холодной водой. Электрофоретич. подвижности  $Hg^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  и  $Cu^{2+}$  измерялись в р-рах  $0,1—6$  н. HCl. В найденные величины вносились поправки на пористость, адсорбцию и электроосмос. В 6 н. HCl все указанные металлы находятся в анионной форме. Хлорокомплексы Hg, Bi, Cd и Pb образуют в анионной области характерные максим. подвижности. В  $0,1—2,3$  н. HCl последовательность зон в направлении от катода к аноду  $Hg—Bi—Cd—Pb—Cu$  и в  $2,3—6$  н. HCl  $Bi—Hg—Cd—Pb—Cu$ . Проверена возможность колич. разделения смеси указанных металлов электрофорезом на бумаге в р-рах 1,2 и 4 н. HCl.

II. Подвижность хлорокомплексов  $Hg^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  и  $Cu^{2+}$  в  $<1$  н. р-рах HCl сильно зависит от конц-ии и объема р-ра соли металла: в более конц. р-рах HCl эта зависимость незначительна. При увеличении конц-ии и объема р-са соли металла катионная подвижность зон возрастает, а анионная уменьшается. Иодистые, бромистые и хлористые комплексы Cd в определенных условиях образуют несколько электрофоретич. зон.

Н. Чудинова

39322. Фотометрический анализ. Коэн (Photometrische Analysen. Cohen A.), Chem. Rundschau, 1958, 11, № 3, 41—42 (нем.)

Обзор.

39323. Сравнительное исследование точности фотометрических и химических методов анализа. Шпеккер, Якверт, Харткам (Vergleichende Untersuchungen zur Genauigkeit photometrischer und chemischer Analysenverfahren. Specker Hermann, Jackwerth Ewald, Hartkamp Heinrich, Z. analyt. Chem., 1958, 159, № 3, 165—182 (нем.)

Проведено сравнительное исследование точности фотометрич. и хим. методов анализа. На примере фотометра Elko II с электрич. освещением (Hansen G., Optik, 1951, 8, 251) разработаны общие приемы объективной оценки точности фотометрич. приборов. Рассмотрены возможные источники систематич. и случайных ошибок фотометрич. измерений при помощи фотометра Elko II, указаны их размеры и методы устранения. Показано, что точность фотометрич. определений сильно зависит от т-ры р-ров, влияние которой необходимо учитывать путем введения определенных поправок. С помощью статистич. методов показано, что ошибка прибора не превышает случайной ошибки классич. хим. методов анализа. На этом основании высказано предположение, что при соблюдении определенных требований (чистота применяемых реактивов, точность мерной посуды и др.), а также при применении для анализа достаточного кол-ва в-ва, точность и надежность фотометрич. определения должна соответствовать точности классич. методов анализа. Проверены и сравнены фотометрич. определение Cu с нитрилтриуксусной к-той и в виде  $CuSO_4$  с титриметрич. (с помощью  $Na_2S_2O_4$ ) и электролитич. определением: фотометрич. определение Ni в виде  $NiSO_4$  с комплексометрич. и весовым определением; фотометрич. определение Co в виде  $CoSO_4$  с титриметрич. определением Co с помощью комплексона III. Во всех случаях результаты фотометрич. определений были равноценны результатам, полученным с помощью классич. методов анализа. А. Немодрук

39324. Фотометрическое титрование. Муса, Сайсин-но бунсаки-кагаку, 1958, № 9, 1—23 (японск.)

Обзор. Библ. 146 назв.

А. Бусев

39325. Измерение интенсивности по эффективной ширине спектральной линии. Интонтти, Пфундт, Ланс (La larghezza effettiva di una riga come misura della intensità. Intonti Roberto, Pfundt Heimar, Lais Adriana), Metallurgia ital., 1957, 49, № 6, 431—443 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Спектр возбуждают в пламени, искре или дуге. Эффективную ширину (ЭШ) измеряют на обычном микрофотометре или на специальном микрофотометре с дополнительным фотоэлементом, который освещается непосредственно лампой через логарифмич. ослабитель. Фотоэлементы включены навстречу друг другу на общий гальванометр. Оба фотометра имеют щели с ценой деления на барабане  $0,01$  мм. Для каждой линии выбирают «фундаментальную ширину» (ФШ) щели в пределах  $0,20—0,50$  мм при 20—30-кратном увеличении фотометра. На щель, раскрытую на величину ФШ, проецируют прозрачное место спектрограммы ФШ, отмечают показание по шкале гальванометра, компенсируют его увеличением освещенности дополнительного фотоэлемента. Затем проецируют линию и раскрывают щель до тех пор, пока получают такое же показание на шкале. ЭШ определяют по ширине раскрытия щели. Характеристич. кривые, построенные по линиям ртутной лампы в координатах:  $I_{\text{ЭШ}}, I_{\text{ФШ}}$  экспозиции или пропускания ступенчатого ослабителя, имеют прямолинейный ход на участке с поперечными от  $1,5—1,7$  до  $2,7—3,0$ . На оси ординат

градуировочных графиков откладывают величину  $\lg \Sigma L$  или разность  $\lg \Sigma L(\text{сп})/n - L(\text{сп.}) + L(\text{анал.})$ , где  $L(\text{сп.})$  — величину  $\lg \Sigma L(\text{сп})/n$  — среднее значение  $L(\text{анал.})$  —  $\Sigma L(\text{сп.})/n$  — среднее значение  $\Sigma L$  линий сравнения при разных ФШ. В последнем случае получают наиболее точные результаты. На оси абсцисс откладывают конц-ию элемента в логарифмич. масштабе. При определении кремния (Si 2881A) в алюминиевых сплавах (Al 3057A) получен прямолинейный график для интервала конц-ий 0,26—22,45% при миним. почернении, равном 0,7. Спектр возбуждают в искре и фотографируют на спектрографе Q-24 при ширине щели 0,004 мм. Время обескураживания 40 сек., экспозиция 3 мин. Определяют также щел. и щел.-зем. элементы, возбуждая спектр в пламени. Величины ФШ можно изменять в более широких пределах. Во всех случаях графики прямолинейны в большом интервале конц-ий.

И. Кустанович

39326. Увеличение и уменьшение интенсивности линий при спектральном анализе в связи с величиной энергии разряда и потенциала возбуждения линий элементов. Аналитические выводы. Гацци («Esaltazioni» ed «attenuazioni» nell'analisi spettrochimica. Studio di esse in relazione con l'energia della sorgente e con la potenziale di eccitazione delle righe degli elementi. Deduzioni analitiche. Gazzetti Vittorio). Metallurgia ital., 1957, 49, № 6, 419—424 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Изучено изменение относительной интенсивности (ОИ) пары линий одного какого-либо элемента с резкими отличиями потенциалов возбуждения (ПВ) в разных матрицах. Исследуемый элемент смешивают с Zn, Pb, Na, K и C, служащими матрицами, в отношениях от 1:10 до 1:40. Смесь в виде порошка вводят в конденсированную искру или в дугу. ОИ определяют по разности почернений линий на фотопластинке. Измерена ОИ линий K, Zn, Ti, а также интенсивность линий Al по отношению к линиям P. Во всех случаях ОИ линий с низкими ПВ уменьшалась при переходе к матрицам с более высокими потенциалами ионизации и при замене дугового источника возбуждения на искровой. Это объясняют изменением общей энергии разряда и его т-ры. Изменение ОИ для разных матриц в искре значительно меньше, чем в дуге. Поэтому рекомендуют для аналитич. целей использовать высокотемпературные источники возбуждения и линий с большими ПВ.

И. Кустанович

39327. Спектральный анализ некоторых элементов в атмосфере углекислого газа. Калинин С. К., Марзуванов В. Л., Файн Э. Е., КазССР ФЫЛМ Акад. хабаршысы, Вестн. АН КазССР, 1957, № 12, 61—69 (рез. каз.)

Исследованы особенности дугового разряда в атмосфере  $\text{CO}_2$ . Угольные электроды помещены в кварцевую трубку, в которой создан поток  $\text{CO}_2$ , в течение нескольких секунд полностью вытесняющий воздух. На примере смеси из  $\text{SiO}_2$ , KCl и угля при дуговом разряде при 9 а показано, что в атмосфере  $\text{CO}_2$  повышается т-ра разряда и уменьшается размер облака дуги. Т-ра разряда в  $\text{CO}_2$  мало зависит от силы тока. Отмечается очень быстрое сгорание электродов в разряде дуги в  $\text{CO}_2$  и уничтожение полос CN. Последнее создает благоприятные условия для анализа по линиям, обычно перекрываемым мол. полосами.

Г. Кибисов

39328. Применение продажных электродов из электролитической меди для спектрального анализа. Катхавате (Use of commercial electrolytic copper electrodes in spectrographic analysis. Kathavate V. V.), Current Sci., 1957, 26, № 11, 353—354 (англ.)

Автор рекомендует использовать при спектральном определении В и Mn в различных в-вах с висмутом в качестве внутреннего стандарта продажные электроды из электролитич. меди вместо импортируемых спектрально чистых медных электродов. Сравнение указанных сортов электродов, производившееся спектрально с дугой постоянного тока, показало отсутствие В и Bi и небольшие следы Mn в отдельных стержнях обоих сортов электродов. В прутках электролитич. меди, кроме того, обнаружены Ni, Ag и Pb. Однона аналитич. линии В 2497,7, Mn 2794,8 и Bi 2897,9 А, полностью свободны от какого-либо наложения.

Б. Львов

39329. Взаимные спектроскопические влияния серы и железа в источниках света для спектрального анализа. Крипский А. М., Тр. Ин-та физ. и матем. АН БССР, 1957, вып. 2, 93—109

Исследование проведено в разрядах дуги переменного тока, низковольтной искры, конденсированной и ВЧ-искр и в импульсном разряде с образцами стали с содержанием серы 0,02—30%. Спектры фотографировались в области 1950—9300 А на различных спектрографах; противозлектродом служил стержень из арможелеза. Фотометрировали несколько сот линий Fe. По величинам  $\gamma$  и кривым спектральной чувствительности фотоматериалов определялись абс. интенсивности I линий. Поступление в-ва из образцов определялось взвешиванием до и после экспозиции. Найдено, что с ростом конц-ии S в образцах поступление в-ва в разряд увеличивается, т-ра разряда падает и I линий Fe растет в различной степени для разных линий и источников света, причем часто наблюдается максимум. Качественно аналогичная картина наблюдается и при введении S непосредственно в разряд. Обнаружено также резкое «тушение» линий S железом. Описанные явления объясняются передачей энергии возбуждения в облаке разряда от атомов S к Fe, вероятнее всего, в результате ударов II-го рода. Возможны также другие способы передачи энергии: удары II-го рода с электронами, излучение света с последующим резонансным поглощением, резонансная миграция энергии. Аналогичная картина влияния S обнаружена для Ni, Cr, W и Cu.

Г. Кибисов

39330. О влиянии малых примесей органических соединений на режимы тлеющего разряда в разреженном газе. Предварительное сообщение. Крапивин Л. Е., Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, 1957, вып. 40, 69—76

Описывается установка для колич. определения содержания примесей паров и газов в воздухе. Метод основан на измерении повышения напряжения горения тлеющего разряда, которое в первом приближении пропорционально содержанию примеси в воздухе. Давление в разрядной трубке  $\sim 3$  мм рт. ст. В качестве добавок к воздуху изучены дихлорэтан, толуол и этиловый спирт. Приводится график изменения напряжения горения разряда в зависимости от содержания дихлорэтана в воздухе. Разброс эксперим. точек авторы объясняют главным образом устраняемыми недостатками методики исследования.

Ю. Емельянов

39331. Применение радиоактивных изотопов в количественном анализе. Лаврухина (Použití radioaktivních izotopů v kvantitativní analýze. Lavruchina A. K.), Jaderná energie, 1957, 3, № 9, 272—278 (чешск.)

См. РЖХим, 1957, 60826.

39332. Активационный анализ и его применение. Хейн (Description and application of activation analysis. Hein R. E.), Trans. Kansas Acad. Sci., 1957, 60, № 3, 320—323 (англ.)



Изложена теория активационного анализа и описание определения следов Ti в спектральночистом  $Gd_2O_3$  и Ta и Hf в металл. Nb. Э. Чудинов

39333. Техника определений методом изотопного разбавления. Билимович Г. Н., Алимарин И. П., Ж. аналит. химии, 1957, 12, № 6, 685—689 (рез. англ.)

На примере определения Bi и Pb описан метод и техника изотопного разбавления. Изучено влияние ряда факторов на точность метода: природа определяемого элемента, конц-ия элемента в анализируемом образце, отношение кол-ва определяемого элемента к кол-ву индикатора, отношение уд. активности индикатора к уд. активности выделенного соединения. В качестве индикаторов использовались радиохим. чистые  $RaE(Bi^{210})$  и  $ThB(Pb^{212})$ . Bi выделялся в виде фосфата и пирогаллата и Pb и Bi определялись осаждением с бензолсульфинатом аммония. Э. Чудинов

39334 К. Аналитическая химия. Перепечатка со 2-го изд. Мадсен (Analytisk kemi. Nyt optryk af 2. rev. udg. Madsen E. Rancke. Gad. 1957, 241 s., 20,00 kr.) (датск.)

39335 К. Практикум по количественному химическому анализу. Изд. 4-е, испр. Мюллер (Praktikum der quantitativen chemischen Analyse. 4. verb. Aufl. Müller Gerhard-Otfried. Leipzig, Hirzel, 1957, X, 412 S., ill., 13,50 DM) (нем.)

39336 К. Качественный анализ. [Учебник для вузов нехим. специальностей]. Барков С. А., Ронжина Н. М., М., «Сов. наука», 1957, 202 стр., илл., 5 р. 30 к.

39337 К. Контроль чистоты с помощью термического анализа. Симпозиум. Амстердам, 1957. Ред. Смит (Purity control by thermal analysis. Proc. Internat. Sympos. on Purity Control by Thermal Analysis, Amsterdam, 1957, Ed. Smit W. M. Amsterdam—London—New York—Princeton. Elsevier, 1957, xii, 182 pp., ill.) (англ.)  
Подробнее см. РЖХим, 1958, № 7, стр. 527.

## АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Редактор Ф. П. Судаков

39338. Маскирование ионов в аналитической химии. Судзуки, Сайсин-но бунсэки-кагаку, 1958, № 9, 41—56 (японск.)  
Обзор. Библ. 134 назв. Ф. Судаков

39339. Этилендиаминтетрауксусная кислота как маскирующий реактив в аналитической химии. Флашка (Äthylendiamin—tetraessigsäure als Maskierungsmittel in der analytischen Chemie. Flaschka H., Angew. Chem., 1957, 69, № 22, 707—712 (нем.)  
Обзор. Библ. 147 назв. Ф. Судаков

39340. Применение обменных реакций осаждения в аналитической химии. IV. Обменные реакции некоторых ионов. Эрдеи, Баньяи, Паулик (Csaradékcseréléses reakciók alkalmazása az analitikai kémiában. IV. Ioncseréléses reakciók. Erdey László, Bányai Éva, Paulik Ferenc, Magyar tud. akad. kém. tud. oszt. közl., 1957, 9, № 1, 103—112 (венг.)

Теоретически изучена р-ция:  $Hg(JO_3)_2 + 2HCl \rightleftharpoons HgCl_2 + 2JO_3^-$ , используемая для определения  $Cl^-$  (РЖХим, 1954, 36422); выяснены оптимальные условия ее протекания. Определена растворимость  $Hg(JO_3)_2$  в присутствии различных в-в ( $C_2H_5OH$ , щелочей, к-т); наименьшая растворимость  $Hg(JO_3)_2$  наблюдается в присутствии  $C_2H_5OH$ . Протекание указанной р-ции зависит от побочных р-ций образования комплексов  $HgCl^+$ ,  $HgCl_2^-$  и  $HgCl_2^{2-}$ . Теорети-

чески показана и экспериментально подтверждена возможность определения  $Cl^-$  при конц-ии 3—6 мМ/л с точностью  $\pm 1\%$ . При  $> 6$  мМ/л  $Cl^-$  образуется  $HgCl_2$ , а при  $< 3$  мМ/л  $HgCl^+$ , в результате чего изменяется кол-во освобождаемого  $JO_3^-$ . Анализ ведут только в нейтр. среде (по метиловому оранжевому). Навеску подбирают так, чтобы на йодометрич. титрование  $JO_3^-$  пошло 9—18 мл 0,1 н.  $Na_2S_2O_3$  (на 50 мл р-ра). К анализируемому р-ру для улучшения фильтрования избытка  $Hg(JO_3)_2$  прибавляют 5 мл 10%-ного р-ра  $KNO_3$ . Возможно также микроопределение  $Cl^-$  для этого к 5—8 мл анализируемого р-ра прибавляют избыток суспензии  $Hg(JO_3)_2$ , 0,5 мл 0,1%-ного р-ра  $KNO_3$  и 10 мл 96%-ного  $C_2H_5OH$  и р-р разбавляют водой до 20 мл. В присутствии  $C_2H_5OH$  можно определять 0,30—0,75 мМ/л  $Cl^-$  с точностью  $\pm 5\%$ . Аналогично протекает обменная р-ция и с ионами  $Br^-$ ,  $CN^-$  и  $I^-$ . Сообщение III см. РЖХим, 1957, 8534; 1958, 28482.

39341. Об отношении фенолов к ряду ионов. Шнайдерман С. Я., Роберова И. Б., Изв. Киевск. политехн. ин-та, 1957, 20, 108—126

Изучены р-ции  $Fe^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $VO_3^-$ ,  $MoO_4^{2-}$  и  $Ce^{4+}$  с фенолом, пирокатехином (I), резорцином, флороглюцином, галловой к-той (II), тимолом, гидрохиноном, пирогаллолом (III),  $\alpha$ - и  $\beta$ -нафтолом с применением фотоколориметра ФЭК-2 с синим светофильтром. По 1 мл 0,1, 0,01 или 0,001 М р-ров солей, содержащих перечисленные ионы, смешивали с 1 мл 0,1 М р-ров указанных реактивов в присутствии 8 мл буферных р-ров с pH 1—10 (для создания pH 1—3 применяли смеси  $HCl$  и  $KCl$ , для создания pH 3—10 — ацетатно-аммиачные смеси). Установлено, что исследованные ионы образуют интенсивно окрашенные растворимые продукты р-ции только с I, II и III. Высокая чувствительность р-ции в этом случае объясняется образованием внутримолекулярных солей вследствие наличия в молекуле I, II и III двух оксигрупп в о-положении одна к другой. Исследована зависимость характера окраски продуктов р-ции и ее интенсивности от pH р-ров и соотношения конц-ий иона и реактива.

А. Немодрук

39342. Электролиты (нейтральные соли) и радиусы ионов. Исследование с урамидиуксусной кислотой. Музил, Реймерс (Elektrolyt- (Neutralsalz-) Wirkung und «Ionenradien». Untersuchungen über die Uramididessigsäure. Musil A., Reimers H., Monatsh. Chem., 1957, 88, № 5, 878—886 (нем.)

Методом потенциометрич. титрования урамидиуксусной к-ты (I) с помощью  $[N(C_2H_5)_4]OH$  исследовано комплексообразование I с Mg, Ca, Sr, Ba, Li и Na. Установлено, что при взаимодействии с 2-валентными катионами I ведет себя как трехосновная к-та. При потенциометрич. определении Mg, Ca, Sr, Ba и Li с помощью I лучшие результаты получены в присутствии большого избытка I. Повышение конц-ии I способствует более полному связыванию определяемых металлов в комплексы с I. Установлены оптимальные условия определения Sr, Ba и Li (определение Mg и Ca с применением I разработано ранее Шварценбахом с сотр. (Schwarzenbach G. und Mitarb., Helv. chim. acta, 1948, 31, 459)). При определении этих металлов сначала потенциометрически титруют стандартные р-ры определяемых металлов при значительном избытке I, а затем — анализируемые р-ры в присутствии таких же кол-в I. По полученным кривым титрования методом экстраполяции определяют кол-во определяемого металла. Высказаны предположения о строении образующихся комплексов. Способность металлов к комплексообразованию сопоставлена с радиусом гидратированных ионов, а также с их влиянием на протекание некоторых р-ций (омыление метилацета-

та, катализ с помощью катионов, коагулирование коллоидов, биохимич. действие).

**39343.** Изучение и аналитическое применение тройных солей типа  $\text{NaM}(2+)(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Гальярди, Реймере (Untersuchungen und analytische Verwertung von Tripelsalzen vom Typus  $\text{NaMe}(\text{II})(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Gagliardi E., Reimers H.), *Microchim. acta*, 1957, № 6, 784—795 (нем.; рез. англ., франц.)

Изучены тройные соли типа  $\text{NaM}(2+)(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , где  $\text{M} = \text{Ca}, \text{Cd}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ . Для определения Na использованы соли Ni и Co. При весовом определении Na к анализируемому р-ру на каждый мг Na прибавляют ~4 мл реактива  $(19,7 \text{ г } \text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \text{ и } 2 \text{ мл } \text{CH}_3\text{COOH} \text{ разбавляют до } 100 \text{ мл водой, прибавляют } 100 \text{ мл } \text{C}_2\text{H}_5\text{OH, выдерживают } > 24 \text{ час. и фильтруют, через } 30 \text{ мин. осадок отфильтровывают через стеклянный фильтр, промывают напыщ. спирт. р-ром реактива, высушивают при } 105^\circ \text{ и взвешивают. При использовании соли Ni ошибка } 0,8\%, \text{ а при использовании соли Co } 0,5\%. \text{ При комплексометрич. определении Na осадок, полученный, как описано выше, растворяют в воде, добавляют твердый } (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3, \text{ буферный р-р (рН } 9), \text{ избыток р-ра комплексона III и не прореагировавший с Co(Ni) избыток комплексона III оттитровывают р-ром } \text{Zn}^{2+} \text{ на холоду или р-ром } \text{Mg}^{2+} \text{ при нагревании в присутствии эриохромового черного T в качестве индикатора. Ошибка } < 1\%.$

**39344.** Хроматография неорганических ионов на бумаге с использованием органических реактивов.

Осадочная хроматография катионов на бумаге с применением оксикинолина. Часть V. Нагаи (Nagai Hideo), Нихон какаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 6, 840—843 (японск.). Изучена возможность хроматографич. разделения катионов  $\text{Pb}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Ca}^{2+} \text{ и } \text{Mg}^{2+}$  на бумаге, обработанной оксикинолином. Ион  $\text{Pb}^{2+}$  в процессе хроматографирования ведет себя несколько иначе, чем другие ионы. Автор тщательно изучил это явление. Установлена возможность колич. разделения на указанной бумаге смеси катионов  $\text{Cu}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Mg}^{2+} \text{ и } \text{Mn}^{2+}$ . Часть IV см. РЖХим, 1957, 48255.

**39345.** Применение электрохроматографии для разделения ионов. Часть III. Разделение металлов группы серебра. Маджумдар, Сингх (Electro-chromatography in the separation of ions. Part III. Separation of silver group metals. Majumdar A. K., Singh B. R.), *Analyt. chim. acta*, 1957, 17, № 6, 541—544 (англ.; рез. нем., франц.)

Изучено электрохроматографич. разделение смеси ионов  $\text{Ag}^+, \text{Hg}_2^{2+}, \text{Pb}^{2+}$  и  $\text{Ti}^+$  в различных комплексобразующих электролитах (КЭ). Исследовано около 30 0,1 н. р-ров КЭ. Полное разделение зон  $\text{Ag}^+, \text{Hg}_2^{2+}, \text{Pb}^{2+}$  и  $\text{Ti}^+$  наблюдается в р-рах KCN, NaCl и KCN при напряжении 150 в и продолжительности процесса  $\geq 3$  час.; порядок расположения зон:  $\text{Hg} - \text{Ag} - \text{Pb} - \text{Ti}$ . При разделении указанных ионов на полоску бумаги ватман № 2 ( $44 \times 1 \text{ см}$ ) наносят по 1 капле (15  $\gamma$ ) р-ров нитратов этих элементов.  $\text{Pb}^{2+}$  во всех исследованных р-рах ведет себя, как катион, за исключением р-ров цитрата Na, тартрата Na-K, тиосульфата Na и комплексона III, в которых  $\text{Pb}^{2+}$  образует анионные комплексы.  $\text{Ag}^+$  образует подвижный катионный комплекс в 0,5—5 н.  $\text{NH}_4\text{OH}$  и 0,1 н. р-ре тиомочевны; анионный комплекс  $\text{Ag}^+$  образуется в водн. р-рах KCN (рН 7,0) и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Ион  $\text{Hg}_2^{2+}$  ведет себя, как катион, только в р-рах тиомочевны (рН  $< 5, 8$ ),  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и  $\text{HClO}_4$ . В р-рах NaCl, NaBr, KCl, KJ, KCN,  $\text{NH}_4\text{SCN}$  и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , а также в р-ре тиомочевны при

рН 5,8  $\text{Hg}_2^{2+}$  диспропорционирует на  $\text{Hg}^0$  и  $\text{Hg}^{2+}$ , образуя темную полосу в центре исходного пятна. В остальных исследованных КЭ  $\text{Hg}_2^{2+}$  ведет себя, как анион.  $\text{Ti}^+$  малоподвижен и образует анионный комплекс в водн. р-ре  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и аммиачном р-ре комплексона III. Устойчивость образующихся комплексов и последовательность расположения ионов на электрохроматограмме сильно зависят от рН р-ра. Напр., в нейтр. р-ре KCN порядок расположения зон:  $\text{Hg} - \text{Ag} - \text{Pb} - \text{Ti}$ , а в кислом р-ре KCN:  $\text{Ag} - \text{Hg} - \text{Pb} - \text{Ti}$ . Часть II см. РЖХим, 1958, 10968. А. Горюнов

**39346.** Высоковольтный электролиз. Сообщение 1. Выделение примесей из кремневой и вольфрамовой кислот. Заринский В. А., Фарафонов М. М., Затева В. В., Ж. аналит. химии, 1957, 12, № 6, 677—684 (рез. англ.)

Описаны результаты опытов по выделению примесей Fe, Cu, Pb, Cd, Sn, Sb и Bi из  $\text{SiO}_2$  и  $\text{WO}_3$  методом высоковольтного электролиза в сочетании с методом так называемого «потока ионов» (р-р к-ты или комплексобразующего в-ва в катодной камере (КК), бидистил. вода — в анодной камере (АК)) с помощью трехкамерного диализатора с неактивными (целлофановыми) мембранами (РЖХим, 1956, 46454). Источник тока — высоковольтный выпрямитель с максим. напряжением 1,5—2 кВ при силе тока 500—350 мА. Контроль за степенью очистки осуществляется спектрографически с помощью кварцевого спектрографа ИСП-22. При очистке  $\text{SiO}_2$  с HCl или  $\text{HNO}_3$  в КК примесь Fe и Cu в кол-ве сотых долей процента удаляется количественно за 6—9 час., а примесь Fe в кол-ве тысячных долей процента — за 10—15 час. диализа; колич. удаление примесей 0,1—0,05% Pb, Cd и Bi (HCl,  $\text{HNO}_3$  или лимонная к-та в КК) достигается за 7—9 час. Содержание примесей Sn и Sb при тех же условиях снижается только на 1 порядок величины (до 0,01%). При очистке  $\text{WO}_3$  0,05—0,003% примесей Pb и Cd отделяются количественно, а содержание примесей Sn, Sb и Bi снижается лишь на 1 порядок величины. Колич. отделение примесей Sn и Sb удается с конц.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  в КК. Неполнота удаления Sn, Sb и Bi из  $\text{SiO}_2$  и  $\text{WO}_3$  при диализе связана с высокой гидролизуемостью соединений этих элементов в водн. р-рах с низкой кислотностью. Вообще полнота выделения негидролизующихся примесей мешают присутствию в диализируемом р-ре избытка постороннего электролита и накопление выделяемых примесей в АК и КК диализатора. Последнее затруднение можно преодолеть частой (или непрерывной) сменой жидкостей в АК и КК, при этом увеличивается и скорость очистки. При прочих равных условиях полнота выделения примесей зависит также от характера связи примесей с диализируемым осадком и от структуры последнего.

**39347.** Отделение небольших количеств олова от вольфрама методом адсорбции на силикагеле. Ржезач, Роубал (Dělení malých množství cínu od wolframu adsorpcí na silikagelu. Režáč Zdeněk, Roubal Milan), *Chem. listy*, 1957, 51, № 5, 884—889 (чешск.); *Collect. Czechoslov. chem. commun.*, 1958, 23, № 3, 426—433 (нем.; рез. русск.)

Установлено, что адсорбция Sn на силикагеле происходит количественно при рН 6—10 из р-ра, 0,2 М по  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , тогда как из р-ра (1 мг Sn в 100 мл), не содержащего  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , адсорбируется  $< 40\%$  Sn. Увеличение скорости пропускания р-ра через колонку с силикагелем (диаметр колонки 10 мм, высота 100 мм) до 20 мл/мин, использование  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0,1—1,0 М) вместо  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , а также промывание колонки 600 мл воды не влияет на результаты. Из р-ра, содержащего 0,1 мг Sn в 2 л, адсорбируется на силикагеле 94% Sn. В присутствии Pb в исследуемый р-р вводят



комплексон III. При определении Sn в вольфрамовой к-те 5 г пробы растворяют в 40 мл 1 н. NaOH при нагревании на водяной бане. Нерастворимый остаток отфильтровывают, промывают горячей водой, фильтруют и полученный фильтрат объединяют с основным фильтратом. К объединенному фильтрату прибавляют 10 мл 0,1 M комплексона III, нейтрализуют разб. р-ром  $H_2SO_4$  по метиловому красному, разбавляют водой до 200 мл, прибавляют твердый  $(NH_4)_2SO_4$  до получения 0,2 M р-ра и  $NH_4OH$  до pH 9. Полученный р-р пропускают со скоростью 5 мл/мин в колонку с силикагелем, промывают водой (200 мл) и Sn вымывают пропусканием 6 мл конц. HCl и 70 мл воды. Элюат собирают в мерную колбу емк. 100 мл, в которой находится 21 г  $NH_4Cl$ . После полного растворения  $NH_4Cl$  к р-ру прибавляют 1 мл 0,25%-ного р-ра желатин, разбавляют водой до метки и полярографируют в приборе Новака в пределах от -0,2 до 0,8 в, регистрируя 2-ю волну, соответствующую восстановлению  $Sn^{2+}$  до  $Sn^0$ . При определении Sn в W-концентрах 0,5 г пробы сплавляют с 5 г  $Na_2O_2$  в Fe-тигле (Ni-тигель не пригоден, так как высшие окислы Ni сильно адсорбируют Sn), плав выщелачивают водой и нагревают до кипения с несколькими каплями 3%-ной  $H_2O_2$ . Остаток отфильтровывают и промывают теплым 1%-ным р-ром NaOH. Фильтрат разбавляют водой до определенного объема, отбирают аликвотную порцию р-ра, содержащую 1—5 мг Sn, и далее продолжают анализ, как описано выше. Результаты совпадают с данными, полученными ранее описанным методом (Höltje R., Schlegel H., Z. anorgan. und allgem. Chem., 1937, 231, 97). По мнению авторов, Sn адсорбируется на силикагеле в форме  $[x | SnO_2 + H_2O | ySn(OH)_3]^+$  и  $[x | SnO_2 + H_2O | ySn(OH)_5]^-$ .

Н. Туркевич

39348. Определение фосфатов и сульфатов ионообменным методом. Асада (Asada Teruo), Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1957, 6, № 2, 100—101 (японск.)

Описан метод, согласно которому определяемые ионы осаждают соответствующим осадителем, осадок растворяют в незначительном кол-ве кислотного или щел. р-рителя, в полученный р-р вводят ионообменную смолу в H- или OH-форме и образующиеся в результате ионного обмена к-ты или щелочи определяют титрованием. При определении фосфатов их осаждают с помощью  $(CH_3COO)_2UO_2 \cdot NaH_2PO_4 + UO_2 \cdot (CH_3COO)_2 \rightarrow UO_2HPO_4 + CH_3COOH + CH_3COONa$ , осадок растворяют в  $HNO_3$ :  $UO_2HPO_4 + 2HNO_3 \rightarrow UO_2(NO_3)_2 + H_3PO_4$ , в р-р вводят амберлит IR-120 и образующуюся в эквивалентном фосфату кол-ве  $HNO_3$  оттитровывают р-ром NaOH. При определении сульфатов их осаждают в форме  $BaSO_4$ , осадок растворяют в  $H_2SO_4$ , в р-р вводят амберлит IR-120 и выделяющуюся  $H_2SO_4$  оттитровывают р-ром NaOH. Ким Су Ен

39349. Комплексометрия. XVI. Комплексометрическое определение ионов трехвалентного железа и алюминия при их совместном присутствии. Вебер (Chelatometrie. XVI. Die komplexometrische Nebeneinanderbestimmung von Eisen (III)- und Aluminiumionen. Wehber Peter), Z. analyt. Chem., 1957, 158, № 5, 321—339 (нем.)

Подробно изучены 3 комплексометрич. метода определения  $Fe^{3+}$  в присутствии  $Al^{3+}$  с использованием рМ-индикатора сульфосалициловой к-ты (I) и окислительно-восстановительных индикаторов: В-основания вериаминового синего (II) и лейкооснования зеленой Биндшедлера (III). Оптимальная область pH анализируемого р-ра (AP) при определении  $Fe^{3+}$  1,8—2,0 при 20°; конц-ия Fe должна быть 5—60 мг в 100 мл, а конц-ия Al — 5—30 мг в 100 мл. Так как в присутствии  $Al^{3+}$  все 3 индикатора изменяют свою окраску вли-

зи конечной точки очень медленно, то AP слегка перетитровывают, а избыток прибавленного р-ра комплексона III (IV) оттитровывают обратно стандартным р-ром  $FeCl_3$ . При таком порядке операций для достижения конечной точки титрования требуется всего несколько минут. Для последующего титрования  $Al^{3+}$  в том же AP рекомендуется пользоваться тем же индикатором, который был введен при определении  $Fe^{3+}$ , однако окислительно-восстановительным индикаторам следует отдавать предпочтение, так как рМ-индикаторы более чувствительны к мешающему влиянию посторонних ионов ( $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ). При косвенном определении  $Al^{3+}$  к AP прибавляют избыток р-ра IV и повышают pH до 3 или 5,5. При pH 3 обратное титрование производят р-ром  $FeCl_3$  с индикатором III, а при pH 5,5 — р-ром  $CuCl_2$  с индикатором II. 1-й прием очень прост, но применим лишь в отсутствие посторонних солей; 2-й прием применим также в присутствии ионов щел.-зем. элементов. Колич. результаты для  $Al^{3+}$  получаются при кипячении AP перед титрованием; в противном случае результаты занижены; в целях упрощения всей операции при работе на холоду можно пользоваться эмпирич. титром. При использовании комплексона I (V) в качестве титрующего реактива для определения  $Fe^{3+}$  и  $Al^{3+}$  обратное титрование избытка V производят р-ром  $CuCl_2$  при pH 5,8 с индикатором II. Так как переход окраски индикатора в этом случае не очень четок, то титруют со свидетелем. Титрованию по этому методу не мешают даже высокие конц-ии ионов щел.-зем. элементов (1 г  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  в 100 мл AP) и малые кол-ва солей Mn(2+), поэтому метод имеет наибольший практич. интерес. Изучено 6 вариантов этого метода для определения  $Fe^{3+}$  и  $Al^{3+}$  при совместном присутствии. Ионы  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $TiO_2^+$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Co^{2+}$  и  $Ni^{2+}$  мешают титрованию, но при небольших и постоянных конц-иях этих ионов их мешающее влияние можно устранить применением эмпирич. титра. В присутствии преобладающих кол-в  $Al^{3+}$  по сравнению с  $Fe^{3+}$  сначала косвенно определяют с помощью V или IV сумму  $Al^{3+} + Fe^{3+}$ , а затем во 2-й аликвотной порции AP определяют  $Fe^{3+}$  титрованием р-ром  $K_2Cr_2O_7$  (РЖХим, 1955, 46575). Преимуществом разработанных автором комплексометрич. методов является возможность определения  $Fe^{3+}$  и  $Al^{3+}$  без их предварительного разделения. Продолжительность всего определения при комнатной т-ре 10 мин. Эти методы особенно пригодны для серийных анализов, когда соотношение конц-ий определяемых и сопутствующих ионов приблизительно известно. Сообщение XV см. РЖХим, 1958, 35849.

А. Горюнов

39350. Применение титрованных растворов метилового оранжевого в микроанализе; гелиантометрия. Гелиантометрическое микроопределение двухвалентного железа и перекиси водорода. Алмашши, Дежё (Anwendung von Methylorange-messlösungen in der Mikroanalyse; Helianthometrie. Helianthometrische — microvolumetrische Bestimmung von Ferro-Eisen und Wasserstoffperoxyd. Almássy Gy., Dezső I.), Acta chim. Acad. sci., hung., 1957, 13, № 1-2, 59—69 (нем.; рез. русск., англ.) См. РЖХим, 1956, 39794.

39351. Определение кислорода в титане. Уэст (Chemical detection of oxygen in titanium. West T. S.), Chem. Age, 1958, 79, № 2012, 235—236 (англ.) Краткий обзор статьи, касающейся определения O в титане и Ti-сплавах (РЖХим, 1958, 28478), и статьи по аналитич. химии Pu (РЖХим, 1958, 39360).

Ф. Суданов

39352. Йодометрическое определение ртути и серебра. Фукри (Dosage ioduométrique du mercure et

de l'argent. Foucgy J.), Peintures, pigments, vernis, 1957, 33, № 1, 52 (франц.)

Анализируемый р-р солей  $Hg_2^{2+}$  или  $Ag^+$ , к которому предварительно добавлен крахмал, титруют р-ром  $KJ$ , содержащим  $J_2$ , до появления синей окраски. Метод пригоден также для определения йодидов и других соединений, осаждаемых ионами  $Ag^+$  или  $Hg_2^{2+}$ . Образующийся осадок центрифугируют, промывают, растворяют в  $HNO_3$ , кипятят для разрушения окисляющихся соединений, разбавляют водой и в полученном р-ре оттитровывают  $Ag^+$  или  $Hg_2^{2+}$ , как описано выше.

Н. Полянский

39353. Потенциметрическое определение меди в присутствии цинка сульфидным методом. Бабеншев В. М., Сб. научн. тр. Куйбышевск. индустр. ин-та, 1957, вып. 7, 29—35

Для определения  $Cu$  в присутствии  $Zn$  применен капельнометрич. метод потенциметрич. титрования (Кальев А. К., Заводск. лаборатория, 1946, 9-10, 773); в качестве титрующего реактива использован  $Na_2S$ . Стакан для титрования, в котором содержалось по 0,001 мг  $CuSO_4$  и  $ZnSO_4$  в 50 мл р-ра, помещали на столик электромотора, погружали в р-р электродную пару (платина—уголь), приводили в действие мотор, открывали кран сосуда Мариотта с р-ром  $Na_2S$  и одновременно пускали в ход секундомер, который останавливался в тот момент, когда наблюдалось характерное смещение стрелки гальванометра, свидетельствующее о конце р-ции. При титровании сульфидом  $Na$  р-ра, содержащего  $Cu$  и  $Zn$ , наблюдались 2 таких характерных момента: время от начала титрования до наступления 1-го момента использовалось для определения  $Cu$  по калибровочному графику (время в сек. — конц-ия в  $моль/л$ ), построенному по результатам титрования стандартных р-ров  $Cu$ , а время от 1-го характерного момента до наступления 2-го — для определения  $Zn$  по соответствующему калибровочному графику. Если в титруемом р-ре содержатся равные кол-ва  $Cu$  и  $Zn$ , то опытные данные совпадают с теоретич. расчетом. Менее удовлетворительные результаты получаются при титровании  $Cu$  в присутствии больших кол-в  $Zn$ . Прямо пропорциональная зависимость между временем и конц-ией  $Zn$  соблюдается лишь для р-ров с конц-ией  $\leq 0,04$   $моль/л$ . При больших кол-вах  $Zn$  определение его после осаждения  $Cu$  невозможно. Продолжительность анализа 5—10 мин.

М. Сканави

39354. Полярографическое определение иона одновалентной меди в растворе сульфата двухвалентной меди. Ито, Хосино, Хара, Когэ какаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 6, 692—694 (японск.)

Установлена возможность полярографич. определения иона  $Cu^+$ , обнаруживающего в серноокислом р-ре  $CuSO_4$  окислительную волну на полярограмме. Между высотой этой волны и конц-ией  $Cu$  имеется прямо пропорциональная зависимость при конц-ии  $H_2SO_4$  1—15 н. Конц-ия  $CuSO_4$  не влияет на величину диффузионного тока  $i_d$ ; при конц-ии  $H_2SO_4 > 5$  н.  $i_d$  несколько уменьшается. Полярографич. методом  $Cu^+$  можно также определить в присутствии  $Sn^{2+}$  на фоне  $> 15$  н.  $H_2SO_4$ ; в этих условиях  $Sn^{2+}$  не дает окислительной волны на полярограмме.

Ким Су Ен

39355. Быстрый метод определения малого количества серебра с применением соединений трехвалентного хрома в качестве осадителя. Багбанлы И. Л., Мамедкулиева М. М., АзербССР Элмлер Акад. аспирантларын 5 Элми конфрансынлы, эсэрлери, Тр. 5-й Научн. конференции аспирантов АН АзербССР. Баку, АН АзербССР, 1957, 33—38

Разработан быстрый метод определения малых кол-в  $Ag$  с применением соли Рейнеке. Анализируемый р-р

нагревают до 60—70°, устанавливают кислотность р-ра равной 0,6 н. (по  $HNO_3$ ), прибавляют 1 мл 5%-ного р-ра  $KNO_3$ , 2,5%-ный р-р соли Рейнеке (по 3 мл на каждые 10 мг  $Ag$ ) и при частом перемешивании нагревают на водяной бане в течение 15 мин. Осадок рейнеката  $Ag$  (I) отфильтровывают на фильтрующем тигле № 4, промывают водой 3—4 раза, высушивают при 105—110° и взвешивают. Фактор пересчета 0,2529. Описан также титриметрич. вариант, основанный на титровании  $SCN^-$  р-ром  $KJO_3$  после выделения  $SCN^-$  из I обработкой  $NaOH$ . В этом случае I отфильтровывают через бумажный фильтр, промывают, переносят вместе с фильтром в стакан, в котором производилось осаждение I, нагревают на водяной бане с 5 мл 5%-ного р-ра  $NaOH$  в течение 5 мин., фильтруют и промывают горячей водой. К фильтрату прибавляют 7 мл  $HCl$  (уд. в. 1,19), 5 мл бензола (р-ритель для йода, служащего индикатором) и титруют 0,1 н. р-ром  $KJO_3$  до полного обесцвечивания бензольного слоя. 1  $\mu$ -атом  $Ag$  соответствует 6  $\mu$ -моль  $KJO_3$ . По сравнению с другими известными методами (хлоридный, роданидный и электролитич.) описанный метод имеет некоторые преимущества при определении малых кол-в  $Ag$  ( $\sim 1$  мг при весовом и 8—80  $\mu$  при титриметрич. варианте). Катионы 1-й, 2-й и 3-й аналитич. групп, а также анионы, не образующие с  $Ag^+$  осадков, определению не мешают.

А. Немодрук

39356. Комплексометрическое определение ртути в ртутных соединениях. II. Определение ртути в неорганических ртутных соединениях. Пршибил, Кёрёш, Барца (Higany-vegyületek higany-tartalmanak komplexometriás meghatározása. II. Szervetlen higany-vegyületek meghatározása. Píibil Rudolf, Kóros Endre, Barcza Lajos), Acta pharm. hung., 1957, 27, № 4-5, 145—151 (венг.; рез. нем.)

Комплексометрический метод определения  $Hg^{2+}$ , описанный в сообщении I (РЖХим, 1958, 7583), применен для анализа ряда неорганич.  $Hg$ -соединений, которые предварительно переводят различными способами в состояние, пригодное для определения по этому методу. Металлич.  $Hg$  растворяют в  $HNO_3$ . Оксиданид  $Hg(2+)$  и  $Hg(CN)_2$  переводят в хорошо диссоциируемое соединение обработкой твердым  $KNO_3$  и конц. р-ром  $H_2SO_4$  при кипячении.  $HgS$  разрушают смесью конц.  $H_2SO_4$  и конц.  $H_2O_2$ .  $NH_2HgCl$  растворяют в  $HClO_4$  ( $Cl^-$  осаждают с помощью  $AgNO_3$ ), а  $HgJ_2$  — в р-ре  $KJ$  (в этом случае также прибавляют  $AgNO_3$  и полученный  $AgJ$  подвергают коагуляции кипячением с  $KNO_3$ ).  $Hg_2Cl_2$  растворяют в  $HNO_3$  и бромной воде, избыток брома удаляют с помощью  $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ , затем  $Br^-$  и  $Cl^-$  осаждают с помощью  $AgNO_3$ . Ошибка определения колеблется от  $\pm 0,05$  до  $\pm 0,1\%$ .

И. Криштофори

39357. Определение алюминия после его отделения с помощью гидроокиси и хлорида натрия. Цянъ Цуй-линь (Chien Tsui-lin), Хуасюэ сюэбао, Acta chim. sinica, 1957, 23, № 5, 324—329 (кит.; рез. англ.)

Описан простой, быстрый и достаточно точный метод определения  $Al$ , основанный на отделении  $Al$  с помощью  $NaOH$  и  $NaCl$  и на последующем оттитровании избытка комплексона III (I) стандартным р-ром  $Al$  в присутствии гематоксилина в качестве индикатора. Установлено, что при применении ранее опубликованного метода (РЖХим, 1955, 40368) кол-во  $Al$ , эквивалентное 1 мл I, увеличивается с увеличением избытка I. Для устранения этого явления предложено после доведения точки эквивалентности добавлять в титруемый р-р 1—2 мл I и снова оттитровывать I стандартным р-ром  $Al$ . Навеску материала 0,2 г разлагают обычным способом, удаляют  $SiO_2$  и отделяют  $Al$  от  $Mn$ ,  $Ca$ ,  $Mg$  двойным переосаждением  $Al$  аммиаком.



Осадок растворяют в HCl, полученный р-р упаривают до 2—3 мл (следят, чтобы при этом не происходило выделения осадка), охлаждают, прибавляют 10—15 г сухого NaCl (или KCl) и 10 мл р-ра, содержащего 5 г NaOH, перемешивают, разбавляют водой до 60—70 мл, перемешивают, фильтруют через фильтр средней плотности с небольшим кол-вом бумажной массы и промывают р-ром, в 100 мл которого содержится 5 г NaOH и 2 г NaCl, сначала 3 раза декантацией, а затем 3 раза на фильтре; общий объем фильтрата должен быть ~ 100 мл. В полученный алюминатный р-р прибавляют избыток 0,15 М р-ра I, нейтрализуют соляной к-той по метиловому красному, по каплям прибавляют  $\text{NH}_4\text{OH}$  (1:3) до желтой окраски р-ра, 2 мл 2 М  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 10 мл 40%-ного р-ра  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  и 5—3 капель 0,5%-ного спирт. р-ра гематоксилина, нагревают до кипения (при этом окраска р-ра обычно переходит из слабо-желтой в оранжево-желтую; если окраска р-ра переходит в фиолетовую, что указывает на недостаток I, то прибавляют еще несколько мл р-ра I) и титруют стандартным р-ром Al до красно-фиолетовой окраски. Затем к этому же р-ру прибавляют еще 1,2 мл р-ра, кипятят 2—4 мин. и снова оттитровывают избыток I. Присутствие 400 мг Fe, 60 мг Ti и 80 мг Mn не влияет на результаты анализа. Метод применен к анализу глин, бокситов, Fe- и Mn-руд, титаномагнетитов и других материалов. А. Петренко

**39358. Быстрый метод определения алюминия в оловянной руде.** Чжоу Бо-цзин, Хуасюэ шпидзе, 1957, № 10, 461—462 (кит.).

Описан метод, основанный на связывании  $\text{Al}^{3+}$  в растворимый тартратный комплекс, выделения Al в осадок в форме  $\text{K}_2[\text{AlF}_6]$  и оттитровывании образующейся при этом в эквивалентном Al кол-ве щелочи.  $\text{SiO}_2$  предварительно отделяют. Тонкоизмельченную пробу 1,25 г сплавляют в Fe-тигле с 10 г NaOH при медленном нагревании до образования прозрачного плава, который выливают на чистую ровную Fe-пластинку, тигель снаружи охлаждают холодной водой, помещают в стакан емк. 400 мл и выщелачивают водной остатками плава. После удаления тигля в стакан переносят застывший плав с Fe-пластинки и растворяют его в воде. Содержимое стакана разбавляют водной до 250 мл, отбирают 100 мл отстоявшегося прозрачного р-ра (или фильтрата после фильтрования р-ра через сухой фильтр), нейтрализуют конц. соляной к-той, прибавляют избыток 5 мл HCl и выпаривают досуха. Остаток сушат 2 часа при 110°, прибавляют 10 мл HCl (1:1), нагревают 15 мин., прибавляют 30 мл горячей воды, фильтруют и промывают 6—8 раз подкисленной горячей водой. Фильтрат нейтрализуют 25%-ным р-ром NaOH по конго красному, прибавляют 25 мл 25%-ного р-ра тартрата Na-K, 10 капель фенолфталеина (1%-ный р-р в 60%-ном  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ), нейтрализуют 0,25 н. р-ром NaOH, устраняя избыточную щелочность добавлением 1 капли 0,15 н. HCl, прибавляют из бюретки точно 1 мл 30%-ного р-ра KF и титруют образующуюся щелочь 0,15 н. р-ром HCl, добавляя 1 мл р-ра KF и вновь титруют р-ром HCl до полного обесцвечивания р-ра. Эту операцию повторяют до тех пор, пока прибавление KF не перестанет вызывать покраснения р-ра. Одновременно проводят контрольный опыт. Титр HCl устанавливают по  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Описанным методом определяют 0,71—8,79%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . А. Петренко

**39359. Спектральный анализ малых проб актиния.** Калитеевский Н. И., Разумовский А. Н., Атомная энергия, 1957, 3, № 12, 548—550

При спектральном анализе препаратов Ac, обладающего сильной  $\alpha$ - и  $\beta$ -активностью и слабой  $\gamma$ -активностью, необходима герметизация той части аппаратуры, где производится возбуждение спектров; при-

менение камер из Pb-стекла или из Pb-блоков излишне. Спектры возбуждают в стеклянной колбе с отверстиями, закрываемыми кварцевыми окнами. В колбу вводят электроды на металлич. шлифах. Через колбу по резиновым шлангам пропускают ток  $\text{CO}_2$ , проходящий перед выбрасыванием в вентиляцию через поглотитель. Колбу помещают в герметизированную камеру из плексигласа. Перед сменой электродов через колбу пропускают новые порции  $\text{CO}_2$ . Спектры возбуждают между угольными и Si-электродами в конденсированной искре и дуге переменного тока при нанесении р-ра на плоский конец электрода. Концы угольных электродов пропитывают р-ром полистирола, а в пробы вносят Na для стабилизации разряда. Na в пробах определяют в разряде конденсированной искры между Si-электродами. Спектры фотографируют одновременно на трех спектрографах: на большом со стеклянной оптикой, на среднем в УФ-области и на стеклянном ИСП-51 с камерой  $F = 270$  мм. Определены длины волн 54 линий Ac в УФ-области. Установлено, что Ac имеет по сравнению с другими актинидами бедный линиями спектр. Сделано несколько фотографий спектра проб, содержащих 15—30  $\mu$  Ac; при этом обнаружен ряд примесей.

Г. Кибисов  
**39360. Аналитическая химия плутония.** Мец (The analytical chemistry of plutonium. Metz Charles F.), *Analyt. Chem.*, 1957, 29, № 12, 1748—1756 (англ.). Обзор. Библ. 58 назв. Ф. Суданов

**39361. Выделение малых количеств свинца восстановительным обжигом в вакууме.** Баскова З. А., Новиков Г. И., *Геохимия*, 1957, № 7, 580—583 (рез. англ.)

Установлена возможность выделения малых кол-в Pb из природных образований методом восстановительного обжига в вакууме при 1050—1100° в присутствии твердого восстановителя — угля. Пробу (3—5 г) тщательно растирают в агаровой ступке с 3—4 г угля (спектральночистый уголь для удаления возможных следов Pb предварительно прокалывают при 1000—1100° в токе  $\text{H}_2$  или  $\text{CCl}_4$ ) и засыпают в кварцевый вкладыш, который помещают в запаянную с одной стороны кварцевую трубку, соединенную шлангом с форвакуумным насосом ( $10^{-1}$ — $10^{-2}$  мм рт. ст.). Нагревание производят в печи Марса. Появление серого налета возогнанных металлов начинается при ~ 700—800°, а нагревание пробы при 1050—1100° сопровождается интенсивным образованием налета в течение 20—30 мин. При заданной т-ре пробу выдерживают 1,5—2,5 часа, затем нагревание прекращают, трубку охлаждают и из нее извлекают Pb-концентрат. Продолжительность этой стадии анализа ~ 3 часа. Выделившийся в виде налета Pb выщелачивают небольшим кол-вом  $\text{HNO}_3$  (1:4) и определяют в полученном р-ре полярографически или фотометрически. При применении полярографич. метода, особенно удобного в случае больших навесок (3—5 г) при содержании Pb ~  $1 \cdot 10^{-3}\%$ , Pb определяют в отсутствие кислорода на фоне 0,1 н.  $\text{KNO}_3 + 0,1$  н.  $\text{HNO}_3$ , 4—5 мл которого добавляют к сухому остатку после выпаривания азотнокислой вытяжки Pb.  $\text{Fe}^{3+}$  предварительно восстанавливают аскорбиновой к-той. Результаты определения Pb в различных гранитоидах показывают, что описанным методом удается быстро выделить из пород > 90% Pb при общем его содержании ~  $1 \cdot 10^{-3}\%$ . М. Сканава

**39362. Алкаиметрическое титрование свинца во фриттах, глазурах и сходных продуктах после прибавления комплексона I.** Шмид, Штейнер (Alkalimetrische Titration von Blei in Fritten, Glasuren und ähnlichen Produkten nach Zusatz von Complexon I. Schmied W., Steiner H.), *Glas-*

Email — Keramo — Technik, 1958, 9, № 1, 6—7 (нем.; рез. англ., франц.)

При определении Pb во фриттах, глазурих и других керамич. материалах анализируемую пробу 1—1,5 г ссыпают с 6-кратным кол-вом  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и небольшим кол-вом  $\text{KNO}_3$  в Pt-тигле, плав растворяют в  $\text{HNO}_3$  и отделяют  $\text{SiO}_2$ . К аликвотной порции фильтрата (1—2 н. по  $\text{HNO}_3$ ), содержащей  $\geq 20$  мг PbO, прибавляют избыток тиомочевин, выдерживают 30 мин. при 0° и фильтруют через охлажденный до 0° тигель Гуча. Осадок промывают сначала насыщенным тиомочевинной 1 н. р-ром  $\text{HNO}_3$  с добавкой  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  или  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$ , а затем тем же промывным р-ром, но без добавки  $\text{Pb}^{2+}$ , и растворяют в теплой воде. К полученному р-ру прибавляют 2—5 капель 0,1%-ного спирт. р-ра метилового красного, нейтрализуют 0,1 н. р-ром NaOH, добавляя несколько капель 0,1 н. HCl, нейтрализуют 0,1 н. р-ром NaOH до отчетливо желтой окраски, прибавляют несколько капель 0,1 М р-ра комплексона I (I) до перехода желтой окраски р-ра в красную, титруют 0,1 н. р-ром NaOH, добавляя р-р I и вновь титруют 0,1 М р-ром NaOH, повторяя добавление р-ра I и титрование до сохранения желтой окраски при введении р-ра I. Содержание PbO  $x$  (%) вычисляют по ф-ле:  $x = (a F 22,32 \cdot 100) / p$ , где  $a$  — кол-во израсходованного 0,1 н. NaOH (в мл),  $p$  — навеска (в мг), соответствующая аликвотной порции р-ра,  $F$  — коэф. нормальности 0,1 н. NaOH. При 12—78% PbO, даже в присутствии мешающих катионов, ошибка определения колеблется от -1,02 до +0,79%.

Т. Леви  
39363. Спектрофотометрическое определение титана с помощью салициламидоксима. Банерджи (Spectrophotometric determination of titanium with salicylamidoxime. Banerjee D.), Z. analyt. Chem., 1957, 159, № 2, 123—128 (англ.)

Детально изучены условия спектрофотометрич. определения малых кол-в Ti с помощью салициламидоксима (I) (конца реактивов, т-ра, pH, продолжительность стояния, влияние посторонних элементов, устойчивость окраски, зависимость светопоглощения комплекса от длины волны). При определении Ti к 30 мл анализируемого р-ра прибавляют 50-кратный избыток свежеприготовленного 0,2%-ного водн. р-ра I и 30 мл ацетатного буферного р-ра с pH 5,37. Образующийся комплекс Ti с I экстрагируют двумя порциями по 10 мл изобутанола при 30° и измеряют оптич. плотность полученного экстракта. Закон Бера соблюдается при 0,25—1  $\mu\text{л}$  Ti; оптич. плотность р-ра не меняется в течение 1 часа и уменьшается на 5% в течение 24 час. Присутствие  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{UO}_2^{2+}$  не мешает определению Ti. Мешающее влияние  $\text{Cu}^{2+}$  устраняют с помощью тиомочевин. Мешают Fe(3+), V(5+) и все катионы, гидролизующиеся в условиях определения Ti, а также многие анионы ( $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , тартрат и др.). Установлен состав комплекса Ti с I, полученного в твердом виде выпариванием изобутанолового экстракта (Ti определяли в форме  $\text{TiO}_2 \cdot \text{N}$  — методом сжигания), и приведена его вероятная структура.

Р. Моторкина  
39364. Фотометрическое определение титана в металлургическом алюминии и алюминиевых сплавах. Какига, Хосоэ, Аmano (Kakita Yachiyo, Hosoya Minoru, Amano Minoru), Нихон киндзоку гаккайси, J. Japan Inst. Metals, 1957, 21, № 8, 501—503 (японск.; рез. англ.)

Описан метод, согласно которому анализируемый р-р, подкисленный соляной к-той, обрабатывают алиаринсульфонатом Na и хлоридом Sn(2+). Оптич. плотность окрашенного р-ра достигает постоянного значения через 60 мин. (при 18°), сохраняется постоянной в

течение ~ 30 мин. и затем постепенно уменьшается. Указанным методом с удовлетворительной точностью определяют 0,002—0,2% Ti.

Резюме авторов  
39365. Триоксисуриин как аналитический реактив на метаванадат-ионы. Ван Куй (Wang Kuei) Хуасюэ сюэбао, Acta chim. sinica, 1957, 23, № 5, 346—350 (кит.; рез. англ.)

Установлено, что 3,3',3"-триоксисуриин с  $\text{VO}_3^-$  образует в зависимости от кол-ва присутствующего  $\text{VO}_3^-$  голубую окраску или голубовато-черный осадок. При проведении р-ции на капельной пластинке с 1%-ным спирт. р-ром 3,3',3"-триоксисуриина открытию  $\text{VO}_3^-$  не мешают  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{As}(3+)$ . В присутствии  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}(2+)$ ,  $\text{Hg}(1+)$ ,  $\text{Fe}(2+)$ ,  $\text{Fe}(3+)$ ,  $\text{Sn}(2+)$ ,  $\text{Sn}(4+)$ ,  $\text{Sb}(3+)$ ,  $\text{Bi}(3+)$  заметно изменяется окраска р-ра. Из анионов не мешают:  $\text{WO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{J}^-$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{BO}_2^-$  и  $5\text{CN}^-$ . Анионы слабых к-т  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$  изменяют окраску р-ра в слабо-зеленый цвет. Открываемый минимум 0,007  $\mu\text{VO}_3^-$  при предельном разбавлении 1:5 000 000. Наиболее высокая интенсивность окраски наблюдается при pH 7—9. При pH < 5 и > 10 светопоглощение окрашенного р-ра понижается: в 1-м случае — вследствие образования  $\text{VO}_2\text{VO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , а во 2-м — вследствие образования  $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ . Закон Бера соблюдается при конц-и  $\text{VO}_3^- \leq 1 \mu\text{л}$ . При колич. определении  $\text{VO}_3^-$  окрашенный р-р фотометрируют с красным светофильтром при pH 7. При содержании в р-ре 8  $\mu\text{л}$   $\text{VO}_3^-$  интенсивность окраски р-ра достигает постоянного значения через 25 мин., а при 1  $\mu\text{л}$   $\text{VO}_3^-$  — через 20 мин. Определение  $\text{VO}_3^-$  возможно в присутствии по 100  $\mu\text{г}$ -ион  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Cu}^{2+}$ , 10  $\mu\text{г}$ -ион  $\text{Pb}^{2+}$ , по 1  $\mu\text{г}$ -ион  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$  и  $\text{Sb}^{3+}$  на 1  $\mu\text{г}$ -ион  $\text{VO}_3^-$ .

А. Петренко  
39366. Быстрое определение вольфрама методом сплавления. Хэ Чжун-пань, Хуасюэ шицэо, 1957, № 10, 467 (кит.)

Описан быстрый и простой метод определения больших кол-в W в W-рудах путем сплавления анализируемой пробы со смесью  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и ZnO. В фарфоровый тигель емк. 30 мл помещают 10 г смеси для сплавления (3 ч. безводн.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и 2 ч. ZnO) и 2 г пробы, перемешивают, присыпают сверху ~ 2 г указанной смеси, помещают в холодный муфель, нагревают до 800° и выдерживают 40—45 мин. По охлаждении сплав выщелачивают горячей водой (150—200 мл), промывают тигель и кипятят в стакане 4—5 мин. Если р-р окрашен в зеленый или фиолетовый цвет, то прибавляют  $\text{H}_2\text{O}_2$  и кипятят до полного обесцвечивания. Содержимое стакана разбавляют водой до 250 мл, перемешивают, фильтруют через сухой фильтр, отбирают 25 мл, кипятят 4—5 мин., прибавляют 4 мл конц. HCl и 4 мл  $\text{HNO}_3$  (уд. в. 1,40), кипятят 4—5 мин., прибавляют 6 мл р-ра хинолина (100 г хинолина растворяют в 500 мл HCl, 1:1, и разбавляют водой до 1 л), разбавляют водой до 80 мл, охлаждают, фильтруют и промывают горячим р-ром для промывания (25 мл 10%-ного р-ра хинолина смешивают с 25 мл конц. HCl и разбавляют до 1 л), сначала 8 раз декантацией, а затем 8 раз на фильтре. Осадок прокалывают при 750—800° и взвешивают. При содержании в пробе 43,79 и 67,31%  $\text{WO}_3$  абс. расхождение результатов составляет соответственно -0,24 и +0,19%.

А. Петренко  
39367. Спектрофотометрическое определение урана с помощью 2-ацетоацетилпиридина. Хара, Оморри (Spectrophotometric determination of uranium with 2-acetoacetylpyridine. Hara Tadashi, Omori Hiromu), Досия какаку кайси, Doshisha Engng Rev., 1957, 7, № 4, 342—354, 341 (англ.; рез. японск.)

Предлагаемый метод определения U с помощью



2-ацетоацетилпиридина (I) значительно точнее, чувствительнее, проще и экономичнее, чем другие известные методы, хотя и требует предварительного отделения U от мешающих элементов. Для отделения мешающих элементов разработан новый экстракционный метод, позволяющий количественно и избирательно отделять малые кол-ва U от больших кол-в различных элементов. Азотнокислый p-p  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ , содержащий 50—500  $\mu$  U, досуха выпаривают на водяной бане, остаток растворяют в 1 мл 25%-ной  $\text{HNO}_3$ , прибавляют 0,9 г безводн.  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , 1,5 г  $\text{SiO}_2$  и тщательно перемешивают. Подготовленная таким образом проба для экстрагирования не пристает к стенкам сосудов и легко переводится в другие сосуды. В делительную воронку помещают ватный тампон, вливают 33 мл эфира, содержащего 0,33 мл конц.  $\text{HNO}_3$ , вносят 1,5 г синтетич.  $\text{SiO}_2$  (высушенная, прокаленная и измельченная до 100 меш. смесь 60 г  $\text{SiO}_2$  и 15 г  $\text{NaNO}_3$ ), сильно встряхивают в течение 1 мин., вносят адсорбированную на  $\text{SiO}_2$  пробу, покрывают ее сверху слоем  $\geq 0,5$  г чистой  $\text{SiO}_2$  и экстрагируют U с помощью 150 мл эфира, содержащего 1,5 мл конц.  $\text{HNO}_3$ , со скоростью  $< 1$  капли (0,04 мл)/сек, собирая экстракт во 2-ю делительную воронку, содержащую 10 мл воды. По окончании экстрагирования смесь сильно встряхивают в течение 40 сек., отделяют водн. слой и повторяют извлечение U из экстракта более, чем 3 раза порциями по 10 мл воды. Водн. p-p выпаривают досуха на водяной бане, прибавляют  $\sim 100$  мг  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и 10 мл воды, нагревают до растворения соли  $\text{UO}_3^{2+}$ , добавляют 5 мл 1%-ной  $\text{HNO}_3$  и устанавливают pH по стеклянному электроду на уровне 5,0—6,5. Аликвотную порцию полученного p-ра помещают в делительную воронку, приливают 10 мл 0,4 н.  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , разбавляют водой до 50 мл, прибавляют 10 мл 0,12%-ного p-ра I в бутилацетате и сильно встряхивают в течение 2 мин. Органич. слой отделяют и спектрофотометрируют при 382,5 м $\mu$ , используя в качестве p-ра сравнения p-р контрольного опыта. Мешающее влияние  $\text{PO}_4^{3-}$  и  $\text{Th}^{4+}$  устраняют добавлением к исходному p-ру соответственно  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  и  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Средняя ошибка определения U описанным методом составляет  $\pm 1\%$ . А. Горюнов

**39368. Спектрофотометрическое определение урана с помощью 2-ацетоацетилпиридина.** Хара (Hara Tadashi), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 3, 333—337; 337—340 (японск.)  
См. пред. реф.

**39369. Об экспрессном люминесцентном определении урана в растворах.** Фиолетова А. Ф., Ж. аналит. химии, 1957, 12, № 6, 718—719 (рез. англ.)

Изучена возможность применения экспрессного люминесцентного метода определения U к анализу объектов, содержащих посторонние элементы. Установлено, что наиболее сильными гасителями люминесценции  $\text{UO}_2^{2+}$  являются V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Pb и Cu; Ca, Mg, Ba, Cd не гасят, но изменяют цвет люминесценции  $\text{UO}_2^{2+}$ . Влияние примесей можно устранить двумя методами: методом разбавления и методом добавок. 1-й метод основан на том, что при разбавлении анализируемого p-ра влияние посторонних элементов падает в десятки раз быстрее, чем интенсивность  $\text{UO}_2^{2+}$  (для устранения влияния посторонних элементов обычно достаточно 10-кратного разбавления). 2-й метод применяется при  $< 1 \cdot 10^{-7}$  г/мл U и заключается в сравнении гашения флуоресценции добавленного U (в виде стандартного p-ра U) с гашением U, содержащегося в анализируемом p-ре (степень гашения введенной добавки является мерой гашения U, содержащегося в p-ре). Метод разбавления более быстр. Средняя относительная ошибка

обоих методов как при визуальном определении, так и при работе на флуориметре ФМ-42 составляет  $\pm 10\%$ .

**39370. Определение содержания урана в золе отечественных углей. I. Непосредственное флуориметрическое открытие и полуквалиметрическое определение урана в золе каменных углей.** Алмашши (Hazi szénhamuk urántartalmának vizsgálata. I. Az urán közvetlen fluorometriás kimutatása és félkvantitatív meghatározása szénhamukban. Almássy Gyula, Magyar tud. akad. Kém. tud. oszt. közl., 1956, 7, № 3-4, 337—343 (венг.)

Известный флуориметрич. метод определения U применен к анализу золы U-содержащих углей. Во избежание мешающего влияния Fe и других элементов сплавление с NaF производит в присутствии 10% соды. Хорошие результаты получаются при добавлении к 0,1 г анализируемой золы 0,6 г NaF и 0,4 г безводн. соды. Полученный таким образом плав флуоресцирует в УФ-свете при содержании не менее 0,001—0,005% U. Продолжительность открытия U 5—10 мин. При полуквалич. определении U приготавливают искусственную золу с содержанием 12%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . К равным порциям этой золы прибавляют 10—60  $\mu$  U и далее обрабатывают, как описано выше. Флуоресценция плава прямо пропорциональна концентрации U и не меняется в течение 10 дней. Ошибка определения U описанным методом  $\sim 20$ —30% (при 0,01—0,06% U и  $< 18\%$   $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). В присутствии  $> 18\%$   $\text{Fe}_2\text{O}_3$  получаемые результаты необходимо умножить на экспериментально найденный коэф. Установлено, что присутствие  $< 5\%$   $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (практически этого не бывает) оказывает большее влияние на флуоресценцию, чем присутствие  $> 5\%$   $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Сообщение II см. РЖХим, 1957, 30699.

**39371. Исследование в области пламенного спектрального анализа. V. Определение марганца.** Икэда (Ikeda Shigero), J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 7, 913—917 (японск.)  
См. РЖХим, 1957, 71908. Сообщение IV см. РЖХим, 1957, 19531.

**39372. Фотометрическое микроопределение трехвалентного железа на основе активированной реакции.** Алмашши, Каван (Kolorimetrische Mikrobestimmung von Eisen (III) durch aktivierte Reaktion. Almássy Gy., Ká vái M.), Acta chim. Acad. sci. hung., 1957, 12, № 2, 155—160 (нем.; рез. русск., англ.)  
См. РЖХим, 1956, 22727.

**39373. Функционально-аналитическая группа для борной кислоты.** Зоммер, Гниличкова (Zur analytisch-funktionellen Gruppe für Borsäure. Sommer L., Hniličková M.), Сб. чехосл. хим. работ, 1957, 22, № 5, 1432—1439 (нем.; рез. русск.)  
См. РЖХим, 1957, 44814.

**39374. Спектральное определение следов бора в углях. I.** Накагава, Танака, Хонда (Nakagawa Yoshinori, Tanaka Tahashi, Honda Shigeru), Osaka koré гидзюцу сикэнсэ кихо, Bull. Osaka Industr. Res. Inst., 1957, 8, № 2, 118—123 (японск.; рез. англ.)

Описан спектральный метод определения следовых кол-в B в угле, применяемом в ядерной технике. Пробу смешивают с водн. суспензией  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , испаряют досуха и прокалывают в Pt-лодочке при 850—900° в токе  $\text{O}_2$ . Остаток, содержащий B, помещают в канал графитового электрода глубиной 3 мм и испаряют в дуге переменного тока. Спектры фотографируют в течение 3 мин. при величине аналитич. промежутка 2 мм. В качестве внутреннего стандарта к пробам добавляют  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Градуировочный график строят по аналитич. паре линий: B 2497,7 Å — Li 2741,3 Å при  $3 \cdot 10^{-5}$ — $1,6 \cdot 10^{-4}\%$  B. Б. Львов

## 39375. Спектральное определение углерода в сталях.

Тёрёк, Сикора (Spektrographische Kohlenstoffbestimmung in Stählen. Török T., Szikora G.), Proc. Colloquium Spectroscopicum Internat. VI, London, Pergamon Press, 1957, 306—309 (нем.; рез. англ.)

Установлено, что применение защитной атмосферы водорода при определении С повышает искровой характер спектра и уменьшает фон. С целью повышения интенсивности излучения применяют разряд с повышенной энергией возбуждения и фокусировку изображения источника на коллиматорной линзе спектрографа. Предложена простая конструкция  $\text{Cu-H}_2$  контрольного электрода. Кварцевый или фарфоровый цилиндр диам. 20 мм с отверстием внизу сбоку размером  $5 \times 7$  мм для выхода  $\text{H}_2$  и освещения щели прибора помещают на исследуемую пробу. Внутри цилиндра укрепляют  $\text{Cu}$ -электрод диам. 5 мм с внутренним каналом, по которому непрерывно подается  $\text{H}_2$ . Смену пробы производят без прерывания тока  $\text{H}_2$ .  $\text{Cu}$ -электрод используют многократно без заточки. Интенсивность спектральных линий С и Fe сильно меняется при изменении скорости течения  $\text{H}_2$ . Это обусловлено, по мнению авторов, попаданием воздуха в зону защитного газа. При скорости  $\text{H}_2 > 6$  мл/сек попадание воздуха в зону защитного газа отсутствует. Сопоставление градуировочных графиков при возбуждении спектра в атмосфере  $\text{H}_2$  и в воздухе показывает, что крутизна графика и чувствительность определения С в 1-м случае значительно больше, чем во 2-м случае. Ошибка определения С в атмосфере  $\text{H}_2 \pm 3,5\%$ , в воздухе  $\pm 11,8\%$ . Условия возбуждения спектра: искра типа Фейсснера; пиковое напряжение 35 кВ; С 14 000 нФ; L 0; число зажиганий 100 в 1 сек.; искровой промежуток 2,5 мм. Спектрограф Е 478 Хильгера; освещение щели однолинзовое; ширина щели 0,04 мм. Продолжительность обескисливания 2 мин., экспозиции 2 мин.; скорость тока  $\text{H}_2$  10 мл/сек. Аналитич. линии: С 2296,86—Fe 2279,92 А. Определяемая конц-ия 0,01—1,5%.

В. Борзов

## 39376. Спектральное определение углерода в низко- и высоколегированных сталях. Брух (Spektralanalytische Kohlenstoffbestimmung in niedrig- und hochlegierten Stählen. Bruch Joachim), Proc. Colloquium Spectroscopicum Internat. VI, London, Pergamon Press, 1957, 298—304. Diskuss., 304—305 (нем.)

Приведены результаты определения С в низко- и среднелегированных, быстрорежущих, жаропрочных и нержавеющих сталях. Хорошие результаты получены с пробами, которые отливались в кокиль и подвергались затем 2—3-кратной проковке при т-ре красного каления. Резкое охлаждение пробы после проковки снижает результаты анализа на  $\frac{1}{3}$  от истинного. При использовании  $\text{Mg}$ -электродов почернение линий С на 25—30% выше, чем при использовании  $\text{Ag}$ - и  $\text{Al}$ -электродов. Спектры фотографировали на спектрографе Е 478 Хильгера со щелью 0,02 мм через 3-ступенчатый ослабитель. Условия возбуждения спектра: искра Фейсснера; С 13 000 нФ; L 0, V (эфф.) 12 000 в; R 65 + 50 ом. Диаметр контрольного электрода 5 мм, заточка 120°, искровой промежуток 1 мм, продолжительность обескисливания 60 сек. Аналитич. линии: С 2296,89 — Fe 2304,73 А. Вследствие сильного влияния легирующих элементов определение С производят по трем градуировочным графикам разного наклона и расположения: для сталей, свободных от W и содержащих до 5% Cr; для сталей, содержащих  $> 0,5\%$  W, и для сталей, содержащих  $> 7\%$  Cr. Сильное влияние Cr и W обусловлено, по мнению авторов, образованием карбидов, а разное положение графиков — различием в величине энергии образования карбидов:  $\text{Fe}_3\text{C}$ , WC и  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ . Между величиной энthalпии и положением графиков имеется качественное соответствие. Наклон всех графиков

уменьшается между 0,9—1,2% С и особенно сильно при 2% С. Предложен метод учета фона у линии С от сильных линий Ni 2296,5 и Ni 2297,14 А. Для точного измерения фона от линий Ni выплавлено 6 образцов сталей, содержащих 0,02% С и 0,5—23% Ni. По этим образцам для среднего почернения линий сравнения Fe 2304,73 А построена поправочная кривая, связывающая кол-во Ni в % с величиной фона. Методика проверена при анализе двух образцов сталей в течение 24 дней. Максим. отклонение для обоих образцов составляет  $\pm 0,02\%$ . Таким образом точность спектрального определения С равноценна точности титриметрич. метода. Ошибка определения не зависит от состава сталей, но сильно увеличивается при содержании С  $> 1,8\%$ .

В. Борзов

## 39377. Влияние величины образующихся в стали частиц кремневой кислоты на результаты фотометрического определения кремния. Фишер, Вальстер (Einfluß der Teilchengröße susgeschiedener Kieselsäure im Stahl auf das Ergebnis der photometrischen Siliziumbestimmung. Fischer Wilhelm Anton, Wahlster Manfred), Arch. Eisenhüttenwesen, 1957, 28, № 7, 379—382 (нем.)

Изучено влияние величины содержащихся в стали частиц  $\text{SiO}_2$  на результаты фотометрич. определения Si (ПХХим, 1955, 34725). Из плавок, полученных при  $1600\text{—}1670^\circ$ , отбирали ряд последовательных проб, в которых после их застывания и охлаждения определяли сначала размеры образующихся частиц  $\text{SiO}_2$ , а затем содержание Si (фотометрич. и весовым методами). Установлено, что при добавлении Si к Fe-плаве выделяется образующаяся  $\text{SiO}_2$ . Эти первичные частицы  $\text{SiO}_2$  постепенно поднимаются на поверхность плава, вследствие чего в позже отобранных пробах содержание  $\text{SiO}_2$  соответственно уменьшается. Остающаяся в растворенном состоянии  $\text{SiO}_2$  после застывания проб выделяется в виде вторичных частиц. Размеры вторичных частиц 2—4 м, размеры первичных частиц 10—15 м. В присутствии крупных первичных включений  $\text{SiO}_2$  отклонение результатов двух методов определения Si тем больше, чем больше доля крупных частиц. В этих условиях фотометрич. метод дает заниженные результаты (вследствие неполного перехода в p-p  $\text{SiO}_2$  при растворении пробы). В пробах, содержащих только вторичные включения, результаты весового и фотометрич. определений Si практически совпадают. Сделан вывод, что фотометрич. метод определения Si в легированных сталях и Fe-сплавах пригоден только тогда, когда размеры силикатных включений  $\leq 6$  м.

А. Немодрук

## 39378. Фотометрический метод определения малых количеств кремния в металлическом алюминии. Цай Сянь-фын, Ло Ци-чжао, Хуасюэ шицзе, 1957, № 10, 445—449 (кит.)

Описан метод, основанный на образовании молибденовой сини при взаимодействии кремнемолибденовой к-ты с аскорбиновой к-той (I) в присутствии винной к-ты, устраняющей влияние  $\text{P}(5+)$  и  $\text{As}(5+)$  и ослабляющей восстановительное действие I, что позволяет избежать побочных р-ций от избытка  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ . Навеску алюминия 0,1—0,5 г (или 0,5—1,0 г в случае алюминия высокой чистоты) помещают в Pt- или Ag-тител и прибавляют  $\sim 10$  мл 6 н. NaOH. В случае образования нерастворимого осадка его растворяют в  $\text{HNO}_3$ , прибавляют 10 мл 6 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 5 мл 6 н.  $\text{HNO}_3$ , кипятят 5 мин. и прибавляют 6 н. NaOH до сильно щел. р-ции. Полученный p-p нейтрализуют 6 н. p-ром  $\text{H}_2\text{SO}_4$  по фенолфталеину, прибавляют избыток  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0,5 мл), 15 мл воды, 1 мл 8%-ного p-ра  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ , выдерживают 5—10 мин., прибавляют  $\sim 10$  мл 5%-ного p-ра винной к-ты, перемешивают, прибавляют 2 мл 1%-ного водн. p-ра I, отстаивают 10—25 мин., разбав-



ляют водой до 100 мл и фотометрируют с желтым или красным светофильтром, используя в качестве р-ра сравнения стандартный р-р Si (0,01 мг/мл Si с pH 6,0—6,5). Определению 0,01—0,15 мг Si не мешают 10—50 мг Al, 0,004—0,05 мг Cu, 0,05—0,11 мг Fe, 0,02—0,05 мг Mg, 0,02 мг Mn, 0,05 мг Ni, 0,002 мг P и 0,002 мг As;  $\text{SO}_4^{2-}$  не мешает при любых, а  $\text{Cl}^-$  и  $\text{NO}_3^-$  при небольших кол-вах; F<sup>-</sup> разрушает окраску р-ра. Относительная ошибка определения  $\leq 8\%$  при содержании в пробе 0,01—1,5% Si. А. Петренко 39379.

**Быстрое определение фосфора в железе и стали цитромолибдатным методом.** Лео (Über die Schnellbestimmung von Phosphor in Eisen und Stahl nach dem Citromolybdatverfahren. Leo Rudolf, Wiss. Z. Hochschule Schwermaschinenbau Magdeburg, 1957, 1, № 1, 45—48 (нем.))

Для определения P использован ранее описанный метод (Kassner J. L., Ozier M. A. 4. Symposium Amerikan Chem. Ges. Pittsburg, Ref. Steel, Phosphorus in Steels. 1950, 56—59), согласно которому для предотвращения осаждения молибденовой к-ты в молибдатный реактив вводят лимонную к-ту (I). Присутствие I обеспечивает возможность немедленного отфильтровывания осадка фосфоромолибдата аммония после его осаждения из горячего р-ра. Цитромолибдатный реактив (ЦМР) составляют смешением двух р-ров: 1-й р-р готовят растворением 100 г  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , 128 г I и 136 г молибдата аммония в 1400 мл воды, а 2-й р-р — добавлением 528 мл  $\text{HNO}_3$  (уд. в. 1,42) к 300 мл воды. К смешанному р-ру добавляют 10—20 капель 20%-ного  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , кипятят 5—10 мин., выдерживают 8—10 час. и фильтруют. При определении P в железе и сталях, растворимых в  $\text{HNO}_3$ , 1—4 г образца растворяют в 30—75 мл  $\text{HNO}_3$  (уд. в. 1,2), кипятят, охлаждают, разбавляют водой до 200 мл, фильтруют, отбирают аликвотную порцию фильтрата и обрабатывают при кипячении 2%-ным р-ром  $\text{KMnO}_4$ . Выпавший  $\text{MnO}_2$  растворяют добавлением 15%-ного  $\text{NaNO}_2$ , р-р кипятят, нейтрализуют аммиаком, прибавляют 100 мл ЦМР и кипятят 5 мин. Образующийся осадок отфильтровывают, промывают 3 раза 5%-ной  $\text{HNO}_3$  и 10—12 раз 1%-ным  $\text{KNO}_3$  до нейтр. р-ции промышленных вод по метиловому оранжевому, растворяют в определенном объеме 0,1 н. NaOH, разбавляют свободной от  $\text{CO}_2$  водой до 100 мл и титруют 0,1 н. р-ром  $\text{H}_2\text{SO}_4$  по фенолфталеину. Стали, не растворимые в  $\text{HNO}_3$ , растворяют в 30 мл смеси из 1 ч. конц. HCl и 2 ч. конц.  $\text{HNO}_3$ , добавляют 0,5—1 мл 40%-ной HF, нагревают, приливают 30 мл  $\text{HClO}_4$ , нагревают до появления паров, охлаждают, добавляют 50 мл воды, восстанавливают Cr(6+) и V(5+) сернистой к-той, снова кипятят, добавляют 100 мл ЦМР и продолжают анализ, как описано выше. Н. Полянский 39380.

**Колориметрическое определение микроколичеств мышьяка методом молибденовой сини.** Ван Чжи-сян, Хуасюэ шицзе, 1957, № 10, 472—473 (кит.)

Описан метод, основанный на окислении As(3+) с помощью конц.  $\text{HNO}_3$  до As(5+) и связывании As(5+) в синий комплекс  $\text{H}_7[\text{As}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_5 \cdot \text{OMo}_3\text{O}_5]$ . Пробу 2 г в колбе емк. 250 мл смачивают водой, прибавляют 20 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (если присутствует W, то прибавляют 1—2 г  $\text{KHSO}_4$  и кусок фильтра), растворяют при слабом нагревании, упаривают до ~8 мл, охлаждают, добавляют 10 мл воды, охлаждают, прибавляют 3 г NaCl, 30 мл конц. HCl, 2 г  $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$  и, закрыв колбу пробкой с воздушным холодильником, нагревают 10 мин. при 100—125°. Отгоняемый  $\text{AsCl}_3$  поглощают водой (60 мл) в охлаждаемом снаружи стакане. Полученный р-р разбавляют водой до 100 мл, отбирают аликвотную порцию 5 мл, прибавляют 5 мл конц.  $\text{HNO}_3$ , осторожно выпаривают досуха, прибавляют 10 мл смеси р-ров  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  (I) и  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$

(II) (10 мл р-ра I, полученного растворением 1 г I в 80 мл воды и 10 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и разбавлением водой до 100 мл, вливают в 88 мл воды и прибавляют 2 мл р-ра II, полученного растворением 0,45 г II в 100 мл воды), нагревают 15 мин. на водяной бане и колориметрируют с использованием серии стандартных р-ров  $\text{As}_2\text{O}_3$  (0,132 г  $\text{As}_2\text{O}_3$  растворяют в 10 мл 5%-ного р-ра NaOH, нейтрализуют по фенолфталеину и разбавляют до 1 л; 10 мл этого р-ра разбавляют водой до 100 мл, отбирают 4,5; 5,0; 5,5; 6,0 мл, прибавляют по 5 мл конц.  $\text{HNO}_3$ , выпаривают досуха, прибавляют по 10 мл смеси р-ров I и II, выдерживают на водяной бане 10 мин., переносят в колориметрические цилиндры емк. 50 мл и разбавляют водой до метки. Метод дает точные результаты при содержании As в пробе  $< 0,1\%$  и особенно удобен при анализе материалов, содержащих Sb. А. Петренко 39381.

**Титриметрическое определение висмута. II. Титрование тиосульфатного комплекса висмута стандартным раствором щелочи.** Чэн Юн-чжао (Chen Yung-chao), Хуасюэ сяобао, Асиа chim. sinica, 1957, 23, № 5, 340—345 (кит.; рез. англ.)

Описан быстрый и надежный метод определения Bi в рудах, основанный на осаждении Bi из слабощел. р-ра в форме  $\text{Bi}(\text{OH})_3$ , превращении  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  в тиосульфатный комплекс и титровании этого комплекса стандартным р-ром NaOH. К анализируемому р-ру, содержащему 0,05—0,2 г Bi, добавляют 50 мл воды, 15 капель р-ра метилового красного (I), включают электромешалку, быстро нейтрализуют 0,5 н. р-ром NaOH, сверх того прибавляют 1—2 капли р-ра NaOH, 5—20 г  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , по каплям 0,075 н.  $\text{HNO}_3$  до полного растворения  $\text{Bi}(\text{OH})_3$ , 1 каплю I (через 30 сек. после растворения  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  окраска I исчезает), 30 капель р-ра фенолфталеина и титруют 0,1 н. р-ром NaOH. 1 мл 0,1 н. NaOH соответствует 8,360 мг Bi. При содержании в пробе 0,1—0,17 г Bi относительная ошибка составляет  $\pm 0,5\%$ . Определению 0,1 г Bi не мешают: 80 мг  $\text{Pb}^{2+}$  и 25 мг  $\text{Cr}^{3+}$  в присутствии 15 г  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ; 100 мг  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$ , 80 мг  $\text{Fe}^{3+}$ , 40 мг  $\text{Zn}^{2+}$ , 200 мг  $\text{Ca}^{2+}$ , 30 мг  $\text{Ag}^+$  и 30 мг  $\text{Mo}(6+)$  в присутствии 10 г  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ; 40 и 40—60 мг  $\text{Ni}^{2+}$  в присутствии соответственно 10 и 15 г  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , а также Cd и Mn. В присутствии  $\text{Mo}(6+)$  в р-р добавляют 25—30 капель р-ра I, так как кислый р-р  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  имеет желтую окраску,  $\text{Cl}^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  в разб.  $\text{HNO}_3$  образуют нерастворимые  $\text{BiOCl}$  и  $(\text{BiO}_2)_2\text{SO}_4$ . Если присутствует As(3+) и As(5+), то их предварительно удаляют. Мешающее влияние Sn, Sb и W, встречающихся в Bi-рудах, устраняют с помощью конц.  $\text{HNO}_3$ , которая превращает эти элементы соответственно в метаоловянную, метасурьмяную и вольфрамовую к-ты. Продолжительность титрования ~ 30 мин., что в 5—10 раз быстрее весового метода. Сообщ. I см. РЖХим, 1958, 24837. А. П. 39382.

**Амперометрическое титрование висмута йодидом калия в присутствии пирамидона.** Жданов А. К., Хадеев В. А., Халилова В. Х., Ж. аналит. химии, 1957, 12, № 6, 695—698 (рез. англ.)

Описан метод, основанный на р-ции образования тетрагидровисмутита пирамидона. К р-ру  $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$  (6—40 мг Bi) прибавляют 500 мг пирамидона и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до конц-ии 2,5 M, удаляют  $\text{O}_2$  пропусканием  $\text{H}_2$  и титруют 0,35 M р-ром KI при 0,5 в с применением  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  и капельного Hg-электродов. Присутствие 50—100-кратных кол-в  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\leq 2,5$ -кратного кол-ва  $\text{Cd}^{2+}$  не мешает определению Bi; Pb мешает. При проведении титрования в области анодной поляризации получены менее точные результаты. При анализе искусств. смеси Bi и Cd описанным методом получены удовлетворительные результаты.

Р. Моторкина

39383. Амперометрическое титрование висмута феррицианидом калия. Бабенцев В. М., Щелкановцева А. Я., Кузнецова О. М., Сб. научн. тр. Куйбышевск. индустр. ин-та, 1957, вып. 7, 37—43. Амперометрически изучена р-ция осаждения Bi феррицианидом K. Установлено, что образующийся при титровании осадок имеет состав  $\text{BiFe}(\text{CN})_6$  и несколько растворим вблизи точки эквивалентности. Амперометрич. определение Bi при помощи  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  возможно в слабозатокисл. р-рах при конц-ях Bi 0,01—0,003 M с точностью до 1%. Присутствие металлов, образующих осадки с  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ , мешает определению Bi. Допустимо присутствие до 5%  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ . Посторонние анионы также мешают определению Bi, так как вызывают гидролиз  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ . Резюме авторов.

39384. Титриметрическое определение серы в неорганических и органических соединениях. Шмидт, Тальский (Titrimetrische Bestimmung von Schwefel in anorganischen und organischen Verbindungen. Schmidt Max, Talsky Gerhard), Chem. Ber., 1957, 90, № 8, 1683—1686 (нем.).

Разработан метод, основанный на восстановлении связанной S гидридами металлов до  $\text{S}^{2-}$ , окисления  $\text{S}^{2-}$  йодом до элементарной S, переводе S обработкой  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  в  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  и йодометрич. определении  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ . 40—50 мг анализируемой пробы взвешивают в тигле (из неокисленного стекла), прибавляют ~0,5 г  $\text{CaH}_2$  (в виде порошка) или смеси 0,2 г LiH и 0,3 г  $\text{CaH}_2$ , перемешивают, покрывают слоем (высота слоя 3—4 см)  $\text{CaH}_2$  (3—4 г), нагревают сначала верхнюю часть тигля, а затем постепенно (в течение ~5 мин.) весь тигель вводят в пламя горелки, нагревают до темно-красного каления, продолжают нагревание ~3 мин., охлаждают и реакционную массу вместе с тиглем опускают в стакан, содержащий 20 мл  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  и охлаждаемый снаружи водой. После прекращения р-ции содержимое стакана разбавляют водой, переносят в конич. колбу и прибавляют 0,5 г йода, 1,5 г KJ (растворенного в 5 мл воды) и 75 мл ~6 н. HCl. Через 15 мин. выделившуюся S отфильтровывают и хорошо промывают водой. Осадок (вместе с фильтром) вносят в 30 мл 4%-ного р-ра  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , кипятят 1—1,5 часа, охлаждают, прибавляют 10 мл 35%-ного р-ра формалина (для удаления избытка  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ), 1—2 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и образующийся  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  титруют 0,1 н. р-ром  $\text{I}_2$  в присутствии крахмала в качестве индикатора. 1 мл 0,1 н. р-ра  $\text{I}_2$  соответствует 3,20 мг S. По точности описанный метод не уступает методу определения S разложением в-ва в колбе с последующим осаждением в форме  $\text{BaSO}_4$ , а в ряде случаев значительно превосходит его. Продолжительность определения ~2 часа. Метод успешно применен для определения S в  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{PbSO}_4$ , Si-колчедане, асбесте, глинах, буром и каменным угле, графите, дизельном топливе, смазочных маслах, резиновых изделиях, тиомочевине, ароматич. сульфокислотах, меркаптанах и других соединениях. Если S в анализируемом в-ве находится в форме элементарной S или сульфидов, то восстановление гидридами является излишним. А. Немодрук

39385. Изотопные вариации серы в природе. Часть 2. Изучение количественного восстановления сульфата бария графитом для получения сульфидной серы с целью определения изотопов серы. Часть 3. Изучение окислительных характеристик сульфидов серебра и свинца в связи с определением изотопов серы. Рафтер (Sulphur isotopic variations in nature. Part 2. quantitative study of the reduction of barium sulphate by graphite for recovery of sulphide-sulphur for sulphur isotopic measurements. Part 3. A study of the combustion characteristics of silver sulphide and lead sulphide for sulphur isotopic measurements. Rafter

T. A.), N. Z. J. Sci. and Technol., 1957, 60, B38, № 9, 955—968; 969—981 (англ.).

2. Смесь 0,1—1,15 г  $\text{BaSO}_4$  с равным кол-вом графита в Pt-тигле нагревают при 1000°; при этом  $\text{BaSO}_4$  количественно восстанавливается в течение 3—4 мин. Плав. выщелачивают водой, из которой предварительно удален  $\text{O}_2$ , полученный р-р подкисляют соляной к-той и отгоняют  $\text{H}_2\text{S}$  в р-р  $\text{AgNO}_3$ . Осадок  $\text{Ag}_2\text{S}$  сжигают до  $\text{SO}_2$ , кол-во которого определяют масс-спектрометрически. Пониженный выход S (~94—98%, по мнению автора, обусловлен окислением сульфида при выщелачивании).

3. Установлено, что окисление  $\text{Ag}_2\text{S}$  в токе  $\text{O}_2$  проходит в 2 стадии: при 600 выделяется до 82% S в форме  $\text{SO}_2$ , выше 980° начинается разложение  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  с выделением  $\text{SO}_2$ . Около 95% S определяется в форме  $\text{SO}_2$ ; остальная часть S (~5%) выделяется в форме  $\text{SO}_3$ .  $\text{PbS}$  непригоден для окисления сульфида до  $\text{SO}_2$  ввиду значительных потерь S в форме  $\text{SO}_3$ . Часть 1 см. РЖХим, 1958, 28479.

3. Чудинов 39386. Хроматография на бумаге серной кислоты, ее солей и производных. Леман, Кемпе (Papierchromatographie der Schwefelsäure, ihrer Salze und Derivate. Lehmann Hans-Albert, Kempe Gottfried), Chem. Technik, 1957, 9, № 12, 719—720 (нем.).

Метод открытия  $\text{SO}_4^{2-}$ , основанный на фиксации  $\text{OS}^{2-}$  в форме  $\text{PbSO}_4$  и на последующем превращении  $\text{PbSO}_4$  в  $\text{PbS}$  действием  $\text{Na}_2\text{S}$  (Metzger O. и др., Z. angew. Chem., 1931, 44, 645), модифицирован для устранения мешающего влияния других анионов. Анализируемый р-р хроматографируют на бумаге Шлейхер-Шюль № 2043а или № 2040а, предварительно промытой 0,5 н. р-ром HCl и водой, в течение 16 час. при 20°. Высушенную хроматограмму выдерживают 2 часа в атмосфере  $\text{N}_2\text{O}_3$  для превращения S-содержащих соединений, способных восстанавливаться  $\text{N}_2\text{O}_3$ , в  $\text{SO}_4^{2-}$  и для удаления мешающих анионов ( $\text{CrO}_4^{2-}$  восстанавливается до  $\text{Cr}^{3+}$ , галогениды превращаются в галогидоводородные к-ты или в элементарные галогиды), нагревают при 100°, опрыскивают 1 M р-ром  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  и сушат. Избыток  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  удаляют погружением хроматограммы в насыщ. р-р  $\text{PbSO}_4$  и быстрым промыванием ее водой. Высушенную хроматограмму обрабатывают щел. р-ром  $\text{Na}_2\text{S}$  (2%  $\text{Na}_2\text{S} + 2\%$   $\text{NaOH}$ ); появление отчетливых черно-коричневых пятен на светлом коричневато-желтом фоне свидетельствует о присутствии S. Метод применим для открытия  $\geq 4 \gamma$  S. При хроматографич. разделении аммониевых производных (имино-, амидо-, имиодисульфата и сульфамида) в качестве проявителя применяют смесь 75 мл диоксана, 24 мл воды и 1 мл 25%-ного р-ра  $\text{NH}_4\text{OH}$ , при разделении сульфатов щел. металлов — смесь *изо*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ - $\text{H}_2\text{O}$  (30:40:20), а при разделении полиитионатов — смесь *изо*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  и  $\text{H}_2\text{O}$  (или  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). Приведены полученные значения  $R_f$ . Т. Леви

39387. Косвенное определение сульфат-ионов методом пламенной фотометрии. Бурриель-Марти, Рамирес-Муньос, Рексач-де-Лисардуй (Indirect flame photometric determination of sulphates. Burriel-Martí F., Ramírez-Muñoz J., Rexach-M., de Lizarduy M. L.), Analyt. chim. acta, 1957, 17, № 6, 559—569 (англ.; рез. нем., франц.).

Описан метод, основанный на осаждении  $\text{SO}_4^{2-}$  в форме  $\text{BaSO}_4$  или  $\text{SrSO}_4$  и на последующем определении избытка  $\text{Ba}^{2+}$  или  $\text{Sr}^{2+}$  в фильтрате. 6 мл анализируемого р-ра помещают в центрифужную пробирку емк. 10 мл, прибавляют на холоду 4 мл 0,025%-ного р-ра  $\text{BaCl}_2$ , выдерживают 12 час., центрифугируют в течение 30 мин., сливают р-р с осадка и определяют в



нем оставшееся кол-во  $Ba^{2+}$ . При осаждении  $SO_4^{2-}$  в форме  $SrSO_4$  к 4 мл анализируемого р-ра прибавляют 2 мл  $C_2H_5OH$  и 4 мл 0,025%-ного р-ра  $SrCl_2$  (р-р готовят растворением  $SrCO_3$  в  $HCl$ ). Стандартные р-ры  $Ba^{2+}$  и  $Sr^{2+}$  готовят в пределах конц-ий  $2,5 \cdot 10^{-2}$ — $2,5 \cdot 10^{-3}\%$ . Измерения интенсивности излучения производят на спектрофотометре Бекмана DU № 9200 фотоумножителей, с шириной щели для  $Ba$  0,4 и для  $Sr$  0,3 мм. Спектры возбуждают в ацетилено-воздушном пламени при давлении ацетилена 0,32 кг/см<sup>2</sup> и воздуха 0,64 кг/см<sup>2</sup>. Аналитич. линии:  $Ba$  837 мμ и  $Sr$  681 мμ. Градуировочные графики почти прямолинейны. В присутствии посторонних солей излучение  $Ba$  или  $Sr$  изменяется. Высокие конц-ии таких солей нарушают также осаждение  $SO_4^{2-}$  ионами  $Sr^{2+}$ ; в таких случаях для осаждения применяют только  $Ba^{2+}$ . Для компенсации влияния посторонних в-в на излучение  $Ba$  применяют систему поправочных кривых. Ошибка определения 0,005%  $SO_4^{2-}$  равна 10%, при введении поправки на контрольный опыт  $\pm 2$ —3%. Метод применим для определения  $SO_4^{2-}$  в разб. р-рах сульфатов щел. металлов в присутствии макроколичеств других ионов и в природных водах, а также для определения примесей  $SO_4^{2-}$  в хим. реактивах.

Т. Гуревич

**39388. Определение сульфатов в хромовокислых растворах титрованием по методу с резкой конечной точкой.** Вейнер, Ней (Maßanalytische Bestimmung von Sulfat in chromsäurehaltigen Lösungen (Dead-stop-Titration). Weiner R., Ney E.), Metalloberfläche, 1957, 11, № 42, 377—379 (нем.)

Кратко изложены известные методы определения  $SO_4^{2-}$  и изучена применимость этих методов для определения  $SO_4^{2-}$  в р-рах  $H_2CrO_4$ , используемых для обработки поверхностей металлов. Предложен метод, основанный на предварительном восстановлении  $Cr(6+)$  до  $Cr(3+)$ , последующем осаждении  $SO_4^{2-}$  хроматом  $Ba$  в присутствии  $CH_3COONa$  и йодометрич. определении избытка  $CrO_4^{2-}$ . Так как интенсивная окраска  $Cr^{3+}$  затрудняет визуальное определение конечной точки, титрование производят методом с резкой конечной точкой. Подробно описана методика определения.

М. Сканиви

**39389. Полярографическое определение теллура.** У Го-хуэй, Хуасюэ шицзе, 1957, 12, № 11, 500—501 (кит.)

Описан быстрый, простой и надежный полярографич. метод определения  $Te(4+)$  после восстановления  $Te(4+)$  с помощью  $SnCl_2$  до элементарного  $Te$ , фильтрования и отделения от других элементов. Восстановление в этих условиях  $Au$ ,  $Ag$ ,  $Hg$  не образуют полярографич. волны на фоне  $NH_4OH-NH_4Cl$ ;  $Bi$  выделяется в форме  $Bi(OH)_3$ , а  $E_{1/2}$   $Se$  более отрицателен, чем  $E_{1/2}$   $Te$ . Пробу 0,5—5,0 г растворяют в 20—50 мл  $HNO_3$  (1:1) при нагревании, добавляют 50 мл горячей воды, фильтруют через фильтр средней плотности (при наличии в пробе  $Pb$  перед фильтрованием в р-р вводят 10—20 мл  $H_2SO_4$ , 1:1) и промывают горячей водой, подкисленной  $HNO_3$ . К фильтрату прибавляют 20—40 мл конц.  $H_2SO_4$  (если к р-ру уже прибавлена  $H_2SO_4$ , то кол-во вновь добавляемой  $H_2SO_4$  соответственно уменьшают), выпаривают до выделения белых паров, охлаждают, обмывают стенки стакана водой и снова выпаривают. По охлаждении к р-ру добавляют 100 мл воды и 20 мл конц.  $HCl$  (если при этом выделяется сравнительно большой осадок, то его отфильтровывают), разбавляют водой до 250—300 мл, прибавляют 3 г винной к-ты, нагревают до кипения, при

помешивании медленно вводят  $SnCl_2$  (50%-ный р-р в  $HCl$ , 1:1) до исчезновения окраски  $Fe^{3+}$  и сверх того избыток 2—3 мл, кипятят 1—2 мин., выдерживают в теплом месте 1—2 часа, фильтруют через фильтр средней плотности и промывают 3—4 раза горячей  $HCl$  (1:9) и несколько раз горячей водой. Осадок с фильтром переносят в стакан емк. 50 мл, прибавляют 10 мл конц.  $HCl$ , 3—5 капель конц.  $HNO_3$ , фильтр разрывают, осадок растворяют при нагревании, добавляют 10—15 мл воды, быстро фильтруют и промывают несколько раз горячей водой. Фильтрат охлаждают, медленно прибавляют 15 мл 25%-ного  $NH_4OH$ , охлаждают, прибавляют 5 мл 0,6%-ного водн. р-ра желатин, 1 г  $Na_2SO_3$  и разбавляют водой до 100 мл. Полученный р-р используют для полярографирования. Одновременно измеряют высоту волны  $Te$  в стандартном р-ре (0,25 г чистого  $Te$  растворяют в 50 мл конц.  $HCl$  и 5 мл конц.  $HNO_3$  и разбавляют водой до 250 мл: 1 мл этого р-ра содержит 1 мг  $Te$ ). Для этого отбирают 2—5 мл стандартного р-ра  $Te$ , прибавляют 8—9 мл конц.  $HCl$  и ~50 мл воды, 15 мл 25%-ного  $NH_4OH$ , 5 мл р-ра желатин, 1 г  $Na_2SO_3$ , разбавляют водой до 100 мл и полярографируют. Расчет производят по ф-ле:  $X = \frac{A \cdot B_1 \cdot 100}{B \cdot H \cdot 1000}$ , где  $X$  — искомое кол-во  $Te$ , в %,  $A$  — кол-во  $Te$  в стандартном р-ре, в мг,  $B$  — высота волны  $Te$  в стандартном р-ре,  $B_1$  — высота волны  $Te$  в анализируемом р-ре,  $H$  — навеска, в г. Описанным методом определяют 0,064—1,52%  $Te$  при абс. расхождении результатов от +0,001 до -0,02%. С изменением рН среды  $E_{1/2}$  незначительно изменяется: при рН 8,4 и 9,4  $E_{1/2}$  соответственно равен -0,63 и -0,68 в. Продолжительность анализа 1 день.

А. Петренко

**39390. О количественном определении хлоратов и броматов.** Соеновцева О. А., Владимиров М. Н., Сб. научн. тр. Куйбышевск. индустр. ин-та 1957, вып. 7, 67—72

Изучено восстановительное действие  $As_2O_3$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $NO_2^-$ ,  $C_2O_4^{2-}$ ,  $Sn^{2+}$  и  $Sb^{3+}$  на  $ClO_3^-$  и  $BrO_3^-$ . Установлено, что все указанные восстановители взаимодействуют как с  $ClO_3^-$ , так и с  $BrO_3^-$ , за исключением  $C_2O_4^{2-}$ , который не проявляет восстановительного действия по отношению к  $ClO_3^-$ . На основе различного действия восстановителей разработан новый метод определения  $ClO_3^-$  и  $BrO_3^-$  при совместном присутствии. Навеску анализируемого в-ва 0,5—0,6 г растворяют в воде и разбавляют водой до 250 мл. Для определения  $BrO_3^-$  отбирают 10 мл этого р-ра, прибавляют 2 мл 1 н.  $H_2C_2O_4$ , 10 мл 0,5 н.  $HNO_3$  (или  $H_2SO_4$ ), разбавляют водой, кипятят 3—5 мин., охлаждают, прибавляют 5 мл титрованного 0,1 н. р-ра  $AgNO_3$ , 10 мл индикаторной смеси (1:1) насыщ. р-ра железоммонийных квасцов с  $HNO_3$  (уд. в. 1,4) и избыток  $AgNO_3$  оттитровывают 0,05 н. р-ром  $NH_4SCN$  до перехода желтой окраски р-ра в слабо-оранжевую. Для определения суммы  $ClO_3^- + BrO_3^-$  отбирают 25 мл исходного р-ра, прибавляют 5 мл 1 н.  $NaNO_2$  (восстановитель) и 15 мл 0,5 н.  $HNO_3$ ; кипятят 5—7 мин., охлаждают, прибавляют 4 капли  $HNO_3$  (уд. в. 1,4), 4 капли 50%-ного р-ра  $Fe(NO_3)_3$  и 4 капли 15%-ного р-ра  $NH_4SCN$  и титруют 0,1 н. р-ром  $Hg_2(NO_3)_2$  до полного обесцвечивания р-ра. Одновременно проводят контрольное титрование (в 50 мл воды прибавляют по 4 капли  $HNO_3$ , р-ров  $Fe(NO_3)_3$  и  $NH_4SCN$  и титруют 0,1 н. р-ром  $Hg_2(NO_3)_2$  до обесцвечивания. По разности определяют кол-во  $ClO_3^-$ .

М. Сканиви

**39391. Дополнительные данные по определению следовых количеств элементов в эталонных образцах гранита G-1 и диабазы W-1. Турекян (Additional**

trace element analyses of standard granite G-1 and standard diabase W-1. Turekian Karl K.), Science, 1957, 126, № 3277, 745—746 (англ.)

Спектральным методом определены конц-ии Cr, Pb, Sn, Zr, Ni и Co в эталонных образцах гранита G-1 и диабазы W-1. 5 мг образца отвешивают с точностью до 3%, помещают в кратер угольного электрода и испаряют полностью в дуге постоянного тока при 16 а. Эталоны готовят синтетически смешением окислов соответствующих металлов с альбитом и  $\text{CaCO}_3$ . Градуировочные графики строят по абс. величинам интенсивностей линий при учете фона. Ошибка определения составляет ~10% для средних конц-ий и 25% для конц-ий <10-3%. Так как между результатами анализа указанных образцов различными методами (спектральным, хим., рентгеновским, методом изотопного разбавления и активационным) наблюдаются значительные расхождения, автор указывает на необходимость более осторожной оценки точности анализов. Кроме того, сравнение результатов анализа различными методами должно производиться на основании большого эксперим. материала.

Б. Львов  
39392. Новые методы анализа силикатов. Войнович (Nouvelles méthodes d'analyse des silicates. Voinovitch I. A.), Chim. analyt., 1957, 39, № 12, 454—460 (франц.)

Обзор. Библ. 26 назв.

Р. Моторкина

39393. Химическое обогащение и спектральное определение следовых количеств некоторых элементов в силикатных породах. Лоунамаа (Chemical concentration and spectrographic determination of some trace elements in silicate rocks. Lounamaa Kaarina), Suomen kem., 1957, 30, № 12, B232—B240 (англ.)

Разработан метод определения Ag, Bi, Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Sn и Zn в породах типа гранита. Так как прямое спектральное определение следовых кол-в (~10-5%) Cd, Zn, Bi и Ag в пробах невозможно, определяемые элементы предварительно концентрируют. Навеску образца 1—2 г, измельченную до 250 меш, обрабатывают при нагревании смесью HF и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , р-р выпаривают досуха, остаток растворяют в HCl, добавляют 10—20 мл воды, нейтрализуют и экстрагируют хлороформом при pH 9 дитизонаты Ag, Bi, Cd, Co, Cu, Ni, Pb и Zn. Из оставшегося водн. слоя экстрагируют хлороформом Sn в форме комплекса с дитизилдиоксикарбонатом Na при pH 5,6; при этом экстрагируются также In, Sb, V и Mn. Во избежание одновременной экстракции Fe, усложняющей спектральный анализ, Fe предварительно связывают в цианидный комплекс. Из суммарного экстракта отгоняют  $\text{CHCl}_3$ , остаток растворяют и прибавляют 2 мл р-ра  $\text{MgSO}_4$  (0,1 г мл), служащего основой, и 1 мл р-ра внутреннего стандарта (обычно Cr). В результате выпаривания р-ра получают порошок  $\text{MgSO}_4$  (с 5—10-кратным обогащением), который после предварительного смешения с графитом в соотношении 1:1 помещают в канал графитового электрода глубиной 2 мм и диам. 2,8 мм и испаряют в прерывистой дуге постоянного тока при 4,5 а в течение 30 сек. с дуговым промежутком 5 мм. Спектры фотографируют на спектрографе средней дисперсии при щели 25 м. Приведены аналитич. линии в области 2200—3500 А и интервалы определяемых конц-ий элементов. Так как колебания в содержании щел. металлов отражаются на интенсивности линий In, к пробе добавляют одновременно с основой ~10 мг  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Ошибка, характеризующая воспроизводимость, ≤10%. Совпадение результатов прямого спектрального определения и анализа с обогащением удовлетворительно.

Б. Львов

39394. Спектральный метод определения золота, платины, палладия и родия в бедных продуктах (ру-

ды, шлаки, сбросовые растворы). Лившиц Д. М. Кашлинская С. Э., Ж. аналит. химии, 1957, 12, № 6, 714—717 (рез. англ.)

С целью обогащения проб Au, Pt, Pd и Rh выделяют в виде Cu-короля. Пробу 5—10 г прокалывают при 600°, смачивают водой, прибавляют 0,5—1 мл муравьиной к-ты (для восстановления Pd), нагревают до удаления избытка муравьиной к-ты, прибавляют 60 мл царской водки, кипятят 1,5 часа, добавляют 60 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1), выпаривают 2 раза в течение 1—1,5 часа для удаления окислов N, добавляют 20 мл HCl и 0,3 г  $\text{KClO}_3$ , слегка нагревают, разбавляют горячей водой и фильтруют под вакуумом. К фильтрату прибавляют р-р  $\text{CuSO}_4$  до общего содержания Cu в р-ре 0,1—0,2 г, нагревают до кипения и Cu вместе с Au, Pt, Pd и Rh осаждают 40%-ным р-ром тиосульфата Na. Осадок промывают горячей водой, подкисленной серной к-той, и прокалывают при 850°. Полученную окись Cu восстанавливают в токе  $\text{H}_2$  в трубчатой печи при 400—500°. Восстановленную Cu-губку сплавляют в графитовом тигле в дуговой печи. Полученный таким образом Cu-король помещают в канал угольного электрода диам. 3 мм и глубиной 1 мм. Спектр возбуждают в дуге переменного тока при 4 а с обжигом 30 сек. и фотографируют на среднем спектрографе на пластинках «спектральные», тип 2, при экспозиции 30 и 60 сек. Ошибка анализа не превышает ±12%. Эталоны готовят сплавлением соответствующих металлов с медью в графитовых тиглях в дуговой или криптолковой печах в пределах конц-ий (в %): Pt 0,001—0,1; Pt 0,003—0,1; Au 0,003—0,1; Rh 0,0005—0,1. Аналитич. линии (в А): Au 2675,9—Cu 2445,0; Pt 2659,4—Cu 2445,0; Rh 3434,8—Cu 3375,6 и Pb 2447,9—Cu 2445,0. Полнота перевода металлов в р-р ~95.

Г. Кибисов

39395. Метод спектрального анализа глинозема и гидрата окиси алюминия. Друцкая Л. В., Тр. Всес. и.-и. алюмин.-магн. ин-та, 1957, № 40, 230—253

Анализируемые пробы и эталоны помещают в отверстие угольного электрода диам. 3 мм и глубиной 3,5 мм. Спектры возбуждают в конденсированной искре при силе тока 3 а, емк. 0,01 мф, самоиндукции 0,15 мГн со вспомогательным промежутком 2,8 мм и аналитическим — 3 мм. Продолжительность обжигания 12 сек. Спектры фотографируют на среднем спектрографе со щелью 0,04 мм при экспозиции 40 сек. Параллельно производят анализ при возбуждении спектра в дуге переменного тока при 5 а. Для увеличения воспроизводимости результатов анализа через каждые 5 сек. экспозицию прерывают и в канал вносят новые порции в-ва. Анализ производят в диапазоне конц-ий (в %):  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0,01—0,2;  $\text{Na}_2\text{O}$  0,1—3,0;  $\text{SiO}_2$  0,01—0,5 и CaO 0,005—0,1 по линиям (в А): Fe 2599,396; Na 3302,3; Si 2506,8 и Ca 3179,3; линии сравнения: Al 3050,0 и Al 2669,1. При анализе в дуговом разряде используют линии: Fe 3020,64 и Al 2652,4, а также Al 2459,8. Эталоны и пробы должны иметь близкий дисперсионный состав. Установлена зависимость результатов анализа в дуге и искре от минер. состава примесей; на основе этой зависимости разработан быстрый способ выявления причин ухудшения качества гидрата окиси Al и глинозема. Присутствие кристаллизационной воды в пробах приводит к получению неверных результатов анализа, а гигроскопич. влага снижает воспроизводимость. Средняя квадратич. ошибка анализа колеблется в пределах 6—18% в зависимости от элемента и источника света.

Г. Кибисов

39396. К современному состоянию спектрометрического анализа сталей. Хартлейф (Überblick über den Stand der spektrometrischen Stahlanalyse. Hartleif Gerhard), Stahl und Eisen, 1957, 77, № 21, 1497—1499 (нем.; рез. англ., франц.)

Несмотря на быстроту анализа, достигаемую благо-



даря исключению процесса фотографирования спектров и автоматизации расчетов, при применении квантометров остается ряд серьезных затруднений в анализе сталей, аналогичных тем, которые имеют место при обычном спектральном анализе, а также возникающих дополнительно в связи с применением электроники. В частности, проблемы эталонирования, отбора и подготовки проб, влияние термич. истории пробы, вопросы возбуждения спектров и выбор линий сохраняют актуальность и при квантометрич. анализе. Очень важна стабильность работы прибора, зависящая от постоянства т-ры помещения и отсутствия вибрации здания. Указывается, что для определения в сталях S, P, и C необходимы отдельные спектроскопич. установки. Обсуждаются затруднения, возникающие при спектральном определении P по линии 2149,1 Å. Анализ возможен, если содержание Cu не превышает содержания P в > 3 раза. Наложение линии Cu 2148,97 Å может быть устранено применением спектрографа большой разрешающей силы. Ю. Б.

**39397. Спектральное определение примесей и основных элементов в стали. Тайас** (A composite procedure for the spectrographic determination of impurity and alloying elements in steel. Tyas R. H.), Proc. Colloquium Spectroscopicum Internat. IV, London, Pergamon Press, 1957, 275—281 (англ.)

При определении основных компонентов сталей для достижения большей точности применяют конденсированную искру и сравнительно низкочувствительные, но однородные фотоэмульсии. При определении примесей применяют прерывистую дугу постоянного тока и чувствительные фотопластины. Исследованы оба метода возбуждения спектров с точки зрения повышения чувствительности и точности определений при использовании одних и тех же низкочувствительных фотопластинок Илфорд Процесс. Спектры фотографируют на большом призменном спектрографе E-492, при возбуждении на генераторе Хильгера BNF. При максим. уменьшении индуктивности и сопротивления в контуре высоковольтной искры эффективность возбуждения увеличивается в 3 раза (экспозиция сокращается от 60 сек. до 15—20 сек.). При этом замыкают на коротко индукционную катушку и максимально укорачивают провода от генератора к аналитич. промежутку. Поскольку наименьшие ошибки анализа наблюдаются при индуктивности 0,003—0,006 мГн, окончательно выбраны следующие параметры разряда:  $V$  15 000 в;  $C$  0,005 мФ,  $L$  0,003 мГн,  $R = 0$  при аналитич. промежутке 2 мм и Ag-контрэлектроде. Ошибка анализа 1—4%. В случае возбуждения спектров, Co, Ni, Cu, Sn, Mo, Cr и Bi в прерывистой дуге постоянного тока ( $V$  300 в,  $C$  230 мФ,  $L$  0,06 мГн,  $R$  15 Ом) наибольшая чувствительность наблюдается при включении образца анодом, а в случае возбуждения Ti, Al, Nb и Zr — при включении образца катодом с графитовым контрэлектродом. Спектры V, W, и Mg возбуждаются приблизительно одинаково в обоих случаях. Время экспозиции 15 и 30 сек. Ошибка однократного определения при включении образца катодом составляет 3—5%, при включении анодом 6—11% для всех элементов. Б. Львов

**39398. Определение содержания газов в железе и стали методом вакуум-плавления. Опыты по восстановлению окислов некоторых элементов. Кикута, Кимура** (Kikuta Mitsuo., Kimura Shin), Химати хёрон, Mag. Electr. and Mech. Engrs, 1956, 38, №12, 81—85 (японск.)

**39399. Быстрое фотометрическое определение различных компонентов в неметаллических включениях в сталях. Икегами, Камимори** (Ikegami T., et al.), Тэцу то хаганэ, J. Iron and Steel Inst. Japan, 1956, 43, № 3, 389 (японск.)

**39400. Быстрый фотометрический анализ** Икегами, Камимори (Ikegami T., et al.), Тэцу то хаганэ, J. Iron and Steel Inst. Japan, 1957, 43, № 3, 388 (японск.)

**39401. Изготовление эталонов для спектрального определения примесей в свинце по ходу рафинирования. Аракелян Н. А.**, Сб. тр. Всес. н.-и. ин-та цветн. мет., 1956, № 1, 203—206

Комплект эталонов состоит из четырех групп: 1-я для определения Cu (0,03—0,12%), Bi (0,03—0,2%), As (0,13—0,6%) и Sb (0,4—1,4%), 2-я для определения Sb (0,03—0,9%), 3-я для определения Ag (0,008—0,24%) и 4-я для определения Bi (0,004—0,03%). Для получения эталонов пробы свинца отбирали на различных стадиях очистки свинца и отливали в стержни диам. 10 мм. В некоторых случаях пробы разбавляли рафинированным свинцом. Изготовленные таким образом стержни проверяли спектральным методом на однородность. Если расхождение величин концов и различных концов стержня не превышало ошибку метода, металл считали однородным. Затем все эталоны анализировали химически в нескольких лабораториях, полученные результаты уточняли спектральным методом, исходя из принципа прямолинейности градуировочных графиков. Г. Кибин

**39402. Методы быстрого определения меди и цинка в медных сплавах. Андерс** (Chemische Untersuchungsmethoden zur möglichst schnellen Bestimmung von Kupfer und Zink in der Messingschmelze. Anders H.), Giesserei-Nachr., 1957, 4, № 4, 23, 25—28, 33 (нем.)

Обзор титриметрич., электролитич., полярографич. и фотометрич. методов определения Cu и Zn с применением подробных методик. Ф. Суданов

**39403. Быстрые методы анализа поваренной соли. Ока, Уно** (Oka Sojiro, Uno Shohei), Нихон сию гаккайси, Bull. Soc. Salt Sci., Japan, 1956, 10, № 5, 199—203 (японск.)

Обзор методов определения  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$  и воды в поваренной соли. Библ. 13 назв.

**39404. Определение микроколичеств некоторых металлов при помощи дитизона. Дейк, Слотхувер** (De bepaling van microhoeveelheden van enige metalen met behulp van dithizon. Dijk C. P., van Slothouwer F. M.), Chem. weekbl., 1957, 53, № 52, 704—708 (гол.)

Описано определение 0,5—100 γ Pb, 1—100 γ Bi, 0,5—50 γ Cu, 0,5—50 γ Zn, 1—100 γ Cd, 0,1—100 γ Hg и 5—100 γ Au в биологич. материалах и пищевых продуктах методом экстракционного титрования хлорформным р-ром дитизона (для определения Cu используют р-р дитизона в  $CCl_4$ ) при определенных pH. Т. Левин

**39405. Спектральное определение минеральных ядов при химико-токсикологических исследованиях. Гордон Б. Е.**, Укр. хим. ж., 1957, 23, № 6, 805—812

100 мл минерализата биогенного материала, полученного обычным способом, нейтрализуют по метиловому оранжевому с помощью NaOH (~20 г), выпаривают, прокалывают и смешивают в соотношении 1:1 с углем. При определении Cu, Mn, Ag, Sn, Bi и Sb эталоны готовят из сухого  $Na_2SO_4$  введенным титрованным р-ром указанных элементов в основу (5 г) с добавлением 20 мл 0,1 н.  $K_2Cr_2O_7$ . Анализируемое в-во вводят в канал угольного электрода. Спектры возбуждают на дуге переменного тока при 5 а и фотографируют на среднем спектрографе при 3-линзовом освещении с дуговым промежутком 3,5 мм. Градуировочные графики строят в координатах  $\Delta S$ , IgC, используя линии Cu в качестве внутреннего стандарта. При определении Zn и Ti внутренним стандартом служит Cd, а при определении Pb — Bi. Б. Е. Гордон

лении Cd — цинк. С целью повышения чувствительности определения Hg и As производят предварительное обогащение дитизином. Спектры в этом случае возбуждают, помещая несколько капель р-ра на плоский конец угольного электрода, пропитанного 3%-ным р-ром полистирола в бензоле, при силе тока 2,5 а, без внутреннего стандарта; фон учитывают. Чувствительность обнаружения As  $2 \cdot 10^{-4}\%$ , Hg  $10^{-5}\%$ . При разведении минерализата Pb и Ba (при содержании  $> 10^{-3}\%$ ) выделяются в форме  $PbSO_4$  и  $BaSO_4$ . Колич. определение Pb и Ba производят только из осадка; для этого 0,1 г прокаленного осадка смешивают с 2 г  $CaSO_4$ , 2 г  $CuO$  (внутренние стандарты) и углем и продолжают анализ, как описано выше. Ошибка анализа  $\pm 6,4\%$ . Г. Кибисов

39406. Спектрохимические методы исследования почв. Митчелл (Spectrochemical methods in soil investigations. Michtell R. L., Soil Sci., 1957, 83, № 1, 1—13 (англ.))

Обзорная статья по методам эмиссионного спектрального анализа почв, почвенных экстрактов и растительных материалов. Кратко затронут вопрос абсорбционного спектрального анализа. Библ. 23 назв. Г. Кибисов

39407. Спектральное определение следовых количеств элементов в природных водах. Надь, Пойик (Fémnyomok meghatározása szinképelemzéssel természetes vizekben. Nady Zoltán, Pólyik Edit), Magyar kém. folyóirat, 1957, 63, № 11, 297—302 (венг.; рез. нем.)

Описан колич. и полуколич. анализ сухих остатков природных вод методом логарифмич. сектора. Спектры возбуждают в дуговом разряде и фотографируют на среднем спектрографе. Определяют: Ag, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Sn и V; элементами сравнения служат Be или Au. Хорошие результаты получают только в отсутствие в анализируемых водах больших кол-в солей. В противном случае прибегают к хим. обогащению с помощью дитизона. Чувствительность открытия указанных металлов 0,8—1000  $\mu\text{г/л}$ . Г. Кибисов

39408. Определение дейтерия в природной воде. Титани, Хорибэ, Кагаку-но рёнки, J. Japan. Chem., 1957, 11, № 5, 14—18 (японск.)

Изложены общие принципы определения дейтерия в природной воде масс-спектрометрич. методом.

Ким Су Эн

39409. Масс-спектрометрическое определение дейтерия в воде. Метод уравнивания. Мидзуикэ (Mizuike Atsushi), Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1957, 6, № 6, 383—386 (японск.)

39410. Масс-спектрометрическое определение дейтерия в воде. Метод разложения цинком. Мидзуикэ, Ито (Muzuike Atsushi, Ito Seiichi), Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1957, 6, № 6, 386—387 (японск.)

## АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Редактор А. А. Черкасский

39411. Развитие элементарного органического анализа за два последние десятилетия. Гаувернёр (De ontwikkeling der organische elementairanalyse in de laatste decennia. Gouveneur P.), Analyst (Nederl.), 1958, 13, № 1, 6—13. Discuss., 13 (гол.)

39412. Полумикроразделение хлора в перхлоридах. Эстебан, Серра (Determinación de cloro en compuestos perclorados por semimicro. Estevan J., Serra J.), An. Real soc. esp. fis. y quim., 1957, B53, № 3, 233—236 (исп.; рез. англ.)

Усовершенствование описанного ранее метода определения хлора (Belcher R., Godberg A. L., Semimicro Quantitative Analysis, Longman, Green and Co. 2-е изд., 1954, 119) позволило применить его к анализу соединений с высоким содержанием хлора. Для этого т-ра сжигания повышена до  $950^\circ$  и введена дополнительная печь, поддерживающая т-ру  $BaCO_3 \sim 650^\circ$ . Метод успешно применен для анализа 14 в-в; содержащих от 55,6 до 77,1% Cl, напр. тетрахлорбензола, тетрахлорбензойной к-ты, гексахлорбензола и продуктов исчерпывающего хлорирования некоторых других углеводородов. Н. Полянский

39413. Наличие закиси азота в газах, образующихся при разложении азотсодержащих веществ смесью концентрированной фосфорной и йодноватой кислот. Охаси, Такаяма, Хигасидани, Таки (Existence of nitrous oxide in gases produced from nitrogen compounds decomposed by the strong phosphoric acid-iodic acid method. Ohashi Shigeru, Takayama Yuzi, Higashidani Hiroshi, Taki Sachiko), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, 30, № 6, 604—606 (англ.)

При определении содержания N в аминах и аммонийных солях разложением смесью конц.  $H_3PO_4$  и  $HJO_3$  (РЖХим, 1957, 23469) весь выделяющийся газ принимался за  $N_2$ . Однако освобождающееся кол-во йода превосходит рассчитанное теор., так как часть азота превращается в  $N_2O$ . Кол-во  $N_2O$ , образующейся при разложении ряда аминов и амидов, вычислено по кол-ву выделившегося  $J_2$ . Кроме того, масс-спектроскопич. методом прямо доказано, что в газах, образующихся при разложении  $(NH_4)_2SO_4$ , мочевины и ацетанилида, содержится 30—80%  $N_2O$  от суммы  $N_2 + N_2O$ . Этим же методом  $N_2O$  была найдена в газах, выделяющихся при разложении изоникотиновой к-ты, полимера 2-метил-5-винилпиридина и  $\beta$ -диметиламиноацетальдегиддиметилацетата по способу Дюма.

Д. Васкевич

39414. Об определении ртути в органических соединениях. Люпан-Андре (Sur le dosage du mercure dans ses composés organiques. Lupant-André F., m-m e), J. pharm. Belgique, 1957, 12, № 9-10, 423—430 (франц.; рез. флам.)

Для колич. определения Hg предложено превращать ее органич. соединения в  $Hg(CN)_2$ , затем проводить р-цию  $Hg(CN)_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow Hg(S_2O_3)_2^{2-} + 2CN^-$  в слабодиссоциирующей среде и титровать ацидиметрически образовавшиеся ионы  $CN^-$ . К 50—100 мл исследуемого р-ра (1—378 мг Hg) прибавляют 2%-ный р-р KCN (I) до pH 10—11, последовательно прибавляют 2 н.  $H_2SO_4$  (II) до pH  $\sim 7$ , 0,1 н. II до pH 5,7—5,6, 0,01 н. II точно до pH 5,5, 5 мл 20%-ного р-ра  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$  и титруют 0,1 или 0,01 н. II до pH 5,5 (индикатор метиловый красный или потенциометрич. титрование). Продолжительность определения  $\sim 5$  мин. При анализе не растворимых в воде в-в пробу растворяют или сsuspendируют в разб. спирте и затем прибавляют I. Hg определяется количественно этим методом только в Hg-солях, напр. в  $(CH_3COO)_2Hg$ ; в соединениях с одной связью C—Hg (ацетат и борат фенилртути, салицилат Hg, меркузал, хлормеродрин, меркутидин, мертилат) определяется только 50% Hg. Дифенилртути не реагирует с I. Н. Туркевич

39415. Хроматография на бумаге органических соединений. Хияма, Китахара, Сайсин-но бунсэки-кагаку, 1958, № 9, 57—88 (японск.)

Обзор. Библ. 96 назв.

39416. Об определении органических веществ в природных водах. Лионетти (Sul dosaggio delle sostanze organiche nelle acque naturali. Lionetti Carla), Nuovi ann. igiene e microbiol., 1957, 8, № 5, 507—511 (итал.; рез. англ.)



Обзорно-популярная статья, посвященная оксидиметрич. методам определения органич. р-рителей. Библ. 5 назв. Н. Туркевич

**39417. Анализ растворителей методом газовой хроматографии. Монкман** (Solvent analysis by vapor fractometry. Monkman J. L.), Perkin — Elmer Instrum. News Sci. and Ind., 1957, 8, № 4, 1, 7—8 (англ.)

Описан метод качеств. определения и идентификации кетонов (I) в смешанных органич. р-рителях. Компоненты р-рителя разделяют на приборе для газовой хроматографии фирмы Перкин — Эльмер (Vapor fractometer, модель 154—B) при применении He в качестве газа-носителя. Фракции газа после разделения пропускают в 0,5—2 мл р-ра 2,4-динитрофенилгидразина (II) (2 г II на 15 мл конц.  $H_2SO_4$ , р-р выливают в 150 мл 95%-ного  $C_2H_5OH$  и разбавляют водой до 500 мл). Образование желтого кристаллич. осадка 2,4-динитрофенилгидразона (III) доказывает присутствие I, который идентифицируют по времени удержания и свойствам III. Другие обычные компоненты р-рителей: спирты, эфиры, углеводороды и хлорпроизводные не мешают. Приведены примеры анализа р-рителей, содержащих изопропиловый спирт, ацетон, метилэтилкетон, бутилацетат, толуол и ксилол.

Б. Анвар

**39418. Определение высших алифатических альдегидов в присутствии кетонов и жирных кислот. Меткаф, Шмиц** (Determination of higher aliphatic aldehydes in presence of ketones and fatty acids. Metcalfe L. D., Schmitz A. A.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 11, 1676—1678 (англ.)

Метод основан на окислении высших алифатич. альдегидов (BAA) до жирных к-т (ЖК) смесью  $H_2O_2$  и 1 н. NaOH; кол-во BAA определяют по кол-ву вошедшего в р-цию NaOH. К пробе (~6 экв BAA) прибавляют 30 мл 3%-ного р-ра  $H_2O_2$  (5%-ного при BAA с > 12 С-атомов), 10 мл 1 н. р-ра NaOH и 2—3 капли пеногасителя Antifoam A. Нагревают 30 мин. на паровой бане (60 мин. для BAA с > 12 С-атомов), охлаждают, прибавляют 50 мл  $C_2H_5OH$  и 5 капель 1%-ного р-ра фенолфталеина и титруют 0,5 н. HCl. Для определения ЖК другую пробу растворяют в  $C_2H_5OH$  и титруют 0,1 н. р-ром КОН в присутствии фенолфталеина. Содержание BAA (экв/г) вычисляют по ф-ле  $x = [(B - V_2)N_2/S_2] - A$ , где  $A = V_1N_1/S_1$ ;  $V_1$  — кол-во 0,1 н. р-ра КОН, израсходованного на титрование ЖК (мл);  $V_2$  — кол-во 0,5 н. HCl, израсходованной на титрование избытка щелочи (мл);  $B$  — кол-во HCl, израсходованной на титрование щелочи в контрольном опыте (мл);  $N_1$  — нормальность р-ра КОН;  $N_2$  — нормальность р-ра HCl;  $S_1$  — навеска в-ва для определения ЖК (г),  $S_2$  — то же для BAA (г). ≤ 20% дигептилового, динонилового и диундецилового кетонов не мешают.

Т. Леви

**39419. Комплексные соединения железа с гидроксамовой кислотой. III. Фотометрическое микроопределение альдегидов и качественное определение их хроматографией на бумаге. Байер, Рёйтер, Хейде** (Eisen-hydroxamsäurekomplexe. III. Photometrische Mikrobestimmung und papierchromatographischer Nachweis von Aldehyden. Bayer Ernst, Reuther Karl-Heinz, Heide Roelof Ter), Chem. Ber., 1957, 90, № 9, 1929—1933 (нем.)

Метод основан на превращении альдегидов (I) в гидроксамовые к-ты, образовании их красно-фиолетовых комплексов с Fe (3+) и определении кол-ва I по экстинкции р-ра. Р-ция специфична для алифатич., незамещ. ароматич. и гетероциклич. I, ее не дают ароматич. I, замещенные в ядре (напр., салициловый альдегид), диальдегиды (напр., глиоксаль) и кетоны. Для построения калибровочной кривой к 20 мл абсо-

лютированного, свободного от перекиси эфира прибавляют 0,005—0,200 мл 1%-ного р-ра I в абс. этаноле, 8 мл 8%-ного р-ра бензолсульфгидроксамовой к-ты в абс. метаноле (II) и 2 мл 12,5%-ного р-ра NaOH в II. Выдерживают 40 мин. при  $25 \pm 1^\circ$ , нейтрализуют 0,46 мл 32%-ной HCl, NaCl отфильтровывают на гидрофобном фильтре и промывают эфиром. Р-р упаривают в вакууме до 1 мл, разбавляют II, прибавляют 0,2 мл 2%-ного р-ра  $FeCl_3$  в II, доводят объем до 10 мл и фотометрируют при 525 мμ. Одновременно проводят контрольный опыт с 0,2 мл этанола без I. Для определения берут р-р, содержащий 50—2000 γ анализируемого I в 20 мл эфира и обрабатывают его, как указано выше. Для идентификации I разделяют соответствующие гидроксамовые к-ты, полученные, как описано выше, в эфирном р-ре (5—50 γ I), на бумаге, пропитанной 2%-ным р-ром  $FeCl_3$  в II и после удаления избытка реактива высушенной при  $80^\circ$  в токе воздуха. Разделение производят посредством смеси *n*-бутанол-диметил-формамид-вода (4,5:0,5:5,0) нисходящим способом и определяют значения  $R_f$ , образующихся Fe-комплексов гидроксамовых к-т ( $R_f$  на бумаге Шлейхер и Шюльц № 2043 b M: формальдегид 0,24; ацетальдегид 0,32; пропионовый 0,50, масляный 0,68, валериановый 0,80, капроновый 0,90, каприловый 0,95, бензойный 0,83, коричный 0,90, фурфурол 0,70). Коричный альдегид и фурфурол дают голубые пятна, что позволяет отличать их от алифатич. I. Для колич. определения вырезают соответствующие участки бумаги, комплекс экстрагируют II и фотометрируют экстракт при 525 мμ. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 31050.

Д. Васкевич

**39420. Электрометрический и адсорбционный анализ некоторых бесцветных соединений. Густав** (Elektrometrische und adsorptionsanalytische untersuchungen einiger farblosen verbindungen. Gustaw Krystyna), Zesz. nauk. Uniw. Jagiellońskiego Mat., fiz., chem., 1956, № 2, 125—150 (польск.; рез. русск., англ.)

Исследовано разделение высших жирных кислот: пальмитиновой (I) от олеиновой (II) и стеариновой (III) от II; элюаты исследовали потенциометрически с помощью сурьмяного микроэлектродов, покрытого слоем силикагеля (бензиновые р-ры) и без этого слоя (бензиново-спирто-води. р-ры). Разделение из бензиновых р-ров проводили в колонках с гидроокисью алюминия, силикагелем, содержащим 10% воды, и гелем, просушенным при  $105^\circ$  (ПГ). Лучшие результаты получены при применении ПГ. В элюате сначала появляется II, затем I или III. Разделение из бензиново-спирто-води. р-ров проводили в колонке с ПГ. Лучшие результаты получены при низких конц-ях к-т (0,001 M). Экстракты из листьев и корней *Atropa Belladonna*, а также листьев *Datura stramonium* разделяли из бензиново-спирто-води. р-ров на разных образцах окиси алюминия. Присутствие атропина (IV) и гиосциамина (V) в отдельных фракциях элюата проверялось потенциометрически (сурьмяный электрод), хим. методом (проба Витали) и оптически (флуоресценция). В элюате сначала появляется V, потом IV. Установлено, что наиболее богат тропиновыми алкалоидами экстракт из *Datura stramonium*. J. Miodocka

**39421. Количественное определение гексаметиленмина в гексаметилендиаминах. Невбья, Гуэрриери** (La determinazione quantitativa della esametilenimina nella esametilenidiammina. Nebbia Luisa, Guerrieri Franco), Chimica e industria, 1957, 39, № 8, 672—674 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Метод колич. определения низших вторичных аминов (РЖХим, 1955, 4025) применен для определения гексаметиленмина (I) в гексаметилендиаминах (II).

В шел. р-ре из  $\text{CS}_2$  и комплексной соли этилендиамина  $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_3 \cdot \text{SO}_4$  (III) образуется диэтилдитиокарбамат Ni, который с I образует растворимое в органич. р-ри-телях окрашенное комплексное соединение. Его экстрагируют и определяют: 1) комплексометрич. титрованием или 2) фотометрически. В делительной воронке 15 мин. встряхивают 50 мл бензола, толуола или ксилола, содержащих 2—4%  $\text{CS}_2$ , 50—100 мл водн. р-ра I—10 г II, содержащего от 50 до 60 000  $\gamma$  I, 2—3 мл 20%-ного этилендиамина и 10—15 мл 0,1 н. р-ра  $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_3\text{SO}_4$  и разделяют слои. 1) Органич. слой размешивают в делительной воронке с 10 мл 0,1 н. р-ра  $\text{AgNO}_3$ , 90 мл  $\text{H}_2\text{O}$  и 5 мл конц. р-ра  $\text{NH}_4\text{OH}$  до обесцвечивания. Водн. слой переносят в стакан и титруют 0,02 н. или 0,01 н. р-ром комплексона III в присутствии мурексида. 2) Органич. слой размешивают 5 мин. с аммиачным р-ром  $\text{Cu}^{2+}$  для вытеснения из комплекса  $\text{Ni}^{2+}$  с целью увеличения интенсивности окраски, промывают водой с  $\text{NH}_3$ , отделяют от водн. слоя и фотометрируют при 450 м $\mu$ . Метод позволяет определять несколько в. ч. I в 1 мл н. в. ч. II. Ю. Лянде

39422. Определение этилкантогената калия методом спектрофотометрии в ультрафиолетовой области. Морис, Мюлдер (The U. V. spectrophotometric determination of potassium ethylxanthate. Maurice M. J., Mulder J. L.), *Mikrochim. acta*, 1957, № 5, 661—667 (англ.; рез. нем., франц.)

Установлено, что спектр поглощения в УФ-области р-ров этилкантогената калия (I) зависит от относительного содержания  $\text{H}_2\text{O}$ , этанола (II) и щелочи в р-ре. Р-ры I в II, содержащем немного КОН и 1—6  $\gamma/\text{мл}$   $\text{CS}_2$ , при 304 м $\mu$  подчиняются закону Бера. Средне-квадратичная погрешность 0,022  $\gamma/\text{мл}$   $\text{CS}_2$ . Метод можно использовать для определения малых кол-в  $\text{CS}_2$  (100—600  $\gamma$ ). Последний поглощают 50 мл 0,1 н. р-ра КОН в II, разбавляют водой до 100 мл и фотометрируют при 301 м $\mu$ , пользуясь в качестве р-ра сравнения смесью реактивов, не содержащей  $\text{CS}_2$ . Т. Леви

39423. Диэтилтетрааминопересульфат — реагент для объемного анализа. V. Определение органических производных гидразина. Сингх (Diethylenetetra-ammonium sulphatocerate as volumetric reagent. V. Determination of organic derivatives of hydrazine by the iodine monochloride method. Singh Balwant), *Analyt. chim. acta*, 1957, 17, № 5, 467—469 (англ.; рез. нем., франц.)

В среде HCl гидразиновые группы в органич. соединениях количественно окисляются диэтилтетрааминопересульфатом  $\text{Ce}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (I) до свободного  $\text{N}_2$  с участием 4 электронов. При титровании хлористоводородного семикарбазида, бензальамина, бензальсемикарбазона, хлоральгидразина, анизальсемикарбазона, о-хлорбензальсемикарбазона и ацетонсемикарбазона к исследуемому р-ру добавляют 25 мл воды, 60 мл конц. HCl, 5 мл 0,02 н. р-ра JCl. 5 мл  $\text{HNCI}_3$  и титруют 0,02 н. р-ром I, встряхивая после каждой порции реагента. При этом органич. слой, окрашенный в фиолетовый цвет свободным J, в конечной точке становится бледно-желтым. Сообщение IV см. РЖХим, 1958, 35878. Н. Чудинова

39424. Определение сульфоксидов. Леголт, Гровс (Determination of sulfoxides. Legault R. R., Groves Kermit), *Analyt. Chem.*, 1957, 29, № 10, 1495—1496 (англ.)

Предложен модифицированный метод (Barnard, Hargrave D., *Analyt. chim. acta*, 1951, 5, 476, 536) определения сульфоксидов. Навеску пробы 0,7—1 мг/в помещают в колбу, закрывают ее пробкой, снабженной трехходовым краном откачивают воздух до 20 мм, наполняют колбу  $\text{N}_2$ , пропущенным через р-р Cr(2+), прибавляют 15 мл 0,1 М р-ра  $\text{TiCl}_3$  (смешивают 100 мл 15%-ного р-ра  $\text{TiCl}_3$  с предварительно прокипя-

ченной смесью 50 мл конц. HCl и 850 мл воды; титр устанавливают согласно методике, описанной для определения сульфоксидов, и хранят р-р в сосуде, защищенном от доступа воздуха затвором с р-ром Cr(2+)), трижды откачивают  $\text{N}_2$  и снова наполняют им колбу. Нагревают колбу 1 час при 80°, прибавляют кипящую смесь железных квасцов и  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , приготовленную прибавлением 5 мл р-ра квасцов (200 г в 1 л  $\text{H}_2\text{O}$ , содержащей 60 мл конц. HCl) к 40 мл насыщ. при 20° р-ра  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , нагревают до кипения, оставляют на 30 сек., быстро охлаждают, приливают 10 мл фосфорнокислой смеси (75 мл 85%-ной  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 350 мл воды и 75 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), экстрагируют дважды бутанолом (по 15 мл), трижды  $\text{CCl}_4$  (по 15 мл), водн. слой разбавляют 55 мл воды и титруют 0,05 н.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  с дифениламинсульфокислотой (0,25%-ный водн. р-р) в качестве индикатора (контрольный опыт выполняется аналогично). Предложенный метод дает хорошие результаты при определении 2-оксидиэтил-, диметил- и диэтилсульфоксидов. А. Зоуля

39425. Кулонометрическое микроопределение органических соединений при помощи релаксационного кулонометра нового типа. Часть II. Микроопределение фенола и крезолов. Сыкут (Kulometryczne mikrooznaczanie związków organicznych za pomocą nowego typu kulometru relaksacyjnego. Cz. II. Mikrooznaczanie fenolu i krezoli. Sykut Kazimierz), *Ann. Univ. M. Curie — Skłodowska*, 1955(1957), AA10, 25—34 (польск.; рез. русск., нем.)

Для кулонометрич. определения фенолов (I) 0,2—0,5 г в-ва растворяют в 250—500 мл воды. 5—15 мл р-ра переносят в мерную колбу емк. 100 мл, прибавляют 25 мл ~ 0,0025 н.  $\text{KBrO}_3$  (II) (содержащего  $\text{KBr}$  в конц-ии 0,3 н.), 10 мл 6 н. HCl и через 4—5 мин. 10 мл р-ра KCNS (III) такой конц-ии, чтобы его избыток по отношению к II составлял 50—100  $\gamma$ . Смесь разбавляют до метки электролитом (IV), содержащим 36 г HCl и 40 г  $\text{KBr}$  в 1 л. 25 мл полученного р-ра дополняют с помощью IV до 40 мл и определяют кол-во не вошедшего в р-цию III кулонометрически. Одновременно проводят глухой опыт. Измерения ведут, применяя ток ~ 5 мА, вблизи эквивалентной точки понижают силу тока до 2 мА. Конеч р-ции определяют по методу «полной остановки» (dead stop) с Pt-катодом (поверхность 7,5 см $^2$ ) и анодом (0,05 см $^2$ ) при напряжении поляризации 250 мВ. Аппаратура позволяет определять 0,1—10 к с точностью 0,5%. Средняя погрешность из 50 определений ~ 0,5  $\gamma$  I, а в отдельных определениях < 1  $\gamma$  I. Метод проверен на феноле и трех изомерных крезолах. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 31106. Н. Туркевич

39426. Полярографическое и спектрофотометрическое исследование процессов восстановления и кислотно-щелочного равновесия п-диметиламинобензальдегида и йодида п-бензальдегидтриметиламмония. Бартель, Грабовский, Кемуля, Турновская-Рубашевская (Polarograficzne i spektrofotometryczne studium procesów redukcji oraz równowagi kwasowo-zasadowej p-dwumetyloamino-benzaldehydu i jodku p-benzaldehydo-trójmetyloamoniowego. Bartel Ewa Teresa, Grabowski Zbigniew, Ryszard, Kemula Wiktor, Turnowska-Rubaszewska Wiesława), *Roczn. chem.*, 1957, 31, № 1, 13—26 (польск.; рез. англ.)

Исследованы полярографич. восстановление и спектры поглощения п-диметиламинобензальдегида (ДБ) и п-бензальдегидтриметиламиниевых солей (ТБХ, где X — Cl, J). ТБЖ получают из ДБ и  $\text{CH}_3\text{J}$ , т. пл. 144°; пикрат, т. пл. 168°; растворимость ТБЖ в 96%-ном спирте 18,75 г/л при 20°. Кривая УФ-поглощения ТБСЛ в 0,1 М р-ре KCl имеет 3 максимума (приводятся последовательно  $\lambda_{\text{макс}}$  в м $\mu$  и мол. коэф. поглощения в





липирина (III) методом восходящей хроматографии на бумаге. Разделение I и II проводилось на бумаге ватман № 2. Для разделения III применялась бумага, пропитанная 1%-ным водн. р-ром ортофосфорной к-ты; III разделяется на I и I салициловую к-ту (IV). В качестве проявителя применялась смесь петр. эфира (40–60°), ацетона, *n*-бутанола и воды (5:5:1:5). Для выявления хроматограмм применялся 5%-ный р-р FeCl<sub>3</sub> (коричнево-красная окраска с I светло-фиолетовая с II и интенсивно фиолетовая с III), а в случае небольших кол-в II — 2%-ный р-р AgNO<sub>3</sub>. Для колич. определений I и IV эти окраски фотометрировали со светофильтрами S47 и S53. Для колич. определения II фотометрически измерялось кол-во йода, образующегося в результате р-ции II с йодатом и переведенного в р-р в CHCl<sub>3</sub>.

J. Młodecka

**39432. Спектрофотометрическое определение малых количеств некоторых индивидуальных пиридиновых оснований методом последовательной экстракции.** Ло Чжан Да-Чжуан, Карр (Spectrophotometric determination of small quantities of some individual pyridine bases by successive extractions. Lo Chang Ta-Chuang, Karr Clarence, Jr), *Analyt. Chem.*, 1957, 29, № 11, 1617–1619 (англ.)

Метод предложен для определения малых кол-в пиридиновых оснований в кислых водно-метанольных р-рах и заключается в экстракции определяемых в-в изооктаном, последующем спектрофотометрич. определении содержания оснований в двух последовательно полученных экстрактах, вычислении коэф. распределения (K<sub>P</sub>) основания и соответственно содержания его в р-ре. От анализируемого кислого р-ра отгоняют метанол (для улучшения K<sub>P</sub>), дефлегматор промывают водой, которую собирают в колбу с остатком, остаток охлаждают, прибавляют твердый КОН до pH ~10, р-р разбавляют водой до 25 мл, 10 мл разб. р-ра экстрагируют в делительной воронке изооктаном (дважды по 10 мл). В каждой вытяжке спектрофотометрически определяют содержание основания. Для вычисления пользуются ф-лами:  $k = x_1/x_2 - 1$ ;  $y_1 = x_1/k$  и  $T = x_1 + y_1$ , где  $k$  — K<sub>P</sub> основания между водн. и изооктановым слоями,  $x_1$  и  $x_2$  — конц-ии основания ( $g/l$ ) в 1-й и 2-й вытяжках изооктаном,  $y_1$  и  $y_2$  — то же для водн. вытяжек;  $T$  — общая конц-ия основания в исходной пробе ( $g/l$ ).  $T$  мало растворимых в воде оснований, полностью экстрагируемых в 2 приема, равна  $x_1 + x_2$ . Содержание  $\alpha$ -пикотина, 2,3-лутидина и хинолина в экстрактах определяют соответственно при 256, 265 и 313 мμ. Спектрофотометрически можно анализировать двух- и трехкомпонентные смеси оснований, пользуясь расчетом, описанным в литературе (Friedel R. A. и др. *Ultraviolet spectra of aromatic compounds*. New York, Wiley, 1951, pp. 29–32). Точность метода  $\pm 2\%$ .

Д. Васкевич

**39433. Электрометрический анализ и хроматографическое разделение многокомпонентных систем на некоторых адсорбентах.** Было (Elektrometryczna analiza chromatograficzna układów wieloskładnikowych na niektórych adsorbentach. Było Zbigniew), *Zesz. nauk. Uniw. Jagiellońskiego. Mat., fiz., chem.*, 1955, № 1, 131–165 (польск.; рез. русск., англ.)

Хроматографически разделяли 2- и 3-компонентные смеси в-в, растворенных в смеси бензина и CHCl<sub>3</sub>: брүции (I) + хинолин (II), I + хинальдин (III) и I + 8-оксихинолин (IV) на карбонате кальция (V); II + IV на смеси V и окиси алюминия (VI); III + IV, I + II + IV, I + II + миристиновая к-та на VI. Элюаты исследовали потенциометрически, применяя сурьмяный микроэлектрод. Исследовано хроматографич. разделение экстракта *Strychnos Nux-vomica* на древесном угле (ДУ) Мерка. Показана возможность при-

менения ДУ для предварительной очистки и выделения I и стрихнина из экстракта при использовании 70%-ного этанола в качестве р-рителя. Библ. 47 назв.

J. Młodecka

**39434. Хроматография на бумаге некоторых четвертичных аммониевых солей.** Розен, Тун, Шабика (A note of paper chromatography of some quaternary ammonium salts. Rosen William E., Toohey Virginia P., Shabica Anthony C.), *J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed.* 1957, 46, № 10, 625–626 (англ.)

Изучено поведение ряда третичных аминов и галоидных солей четвертичных аммониевых оснований — производных изонидолина, часть из которых применяется при блокировании нервной деятельности, при хроматографии на бумаге Ватман № 1 в восходящем токе *n*-бутанола, насыщенного 0,1 н. р-ром NH<sub>4</sub>OH. Положение зон отдельных в-в определяли модифицированным реактивом Драгендорфа (РЖХимБх, 1957, 12993). Приведены значения  $R_f$  для всех исследованных в-в. Установлены некоторые зависимости хроматографич. разделения от строения и состава исследуемых в-в. Моногалоидные соли однокислотных оснований дают более интенсивные пятна, чем свободные третичные основания, но менее интенсивные, чем дигалоидные соединения двухкислотных оснований. Значения  $R_f$  в ряду галоидных солей изменяются в следующем порядке: Cl<sup>–</sup> < Br<sup>–</sup> < J<sup>–</sup>. Кислородсодержащие полярные группы понижают значение  $R_f$ , введение Cl в ядро повышает его. Большой избыток дигалоидных солей повышает значение  $R_f$  на 5–10%; избыток моногалоидных солей дает пониженное значение  $R_f$ . Значение  $R_f$  мало зависит от небольших колебаний т-ры и присутствия загрязнений.

Д. Васев

**39435. Микроопределение органических соединений при помощи релаксационного кулометра нового типа.** Часть III. Определение растительных ростовых веществ. Сыкут (Mikrooznaczanie związków organicznych przy pomocy nowego typu kulometru relaksacyjnego. Cz. III. Oznaczanie roślinnych substancji wzrastowych. Sykut Kazimierz), *Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska*, 1955(1957), AA10, 53–60 (польск.; рез. русск., нем.)

Колич. определение ростовых в-в, производных индола, основано на их бромировании и взаимодействии не вошедшего в р-цию Br с KCNS (I). К 5 мл 0,0005 н. р-ра KBrO<sub>3</sub> (содержащего 40 г KBr в 1 л), находящихся в мерной колбе емк. 25 мл, прибавляют 1–5 мл исследуемого р-ра (1–20 γ в-ва) и 5 мл 6 н. соляной к-ты. Колбу закупоривают, смесь нагревают 10 мин. при 50 ± 1°, быстро (2 мин.) охлаждают до 15°, прибавляют 5 мл 0,0006 н. р-ра I, через 10 мин. дополняют водой до метки и определяют кулонометрически избыток I. Одновременно проводят глухой опыт. Исследование поведения индола, индол-3-уксусной к-ты (II) и индол-3- $\alpha$ -масляной к-ты показало, что в указанных условиях образуются три- и тетрабромпроизводные. Выделение Br производилось током ~1 ма при калибрационной постоянной 4850 имп/к, скорости дозирования 0,06 к/мин и чувствительности поляризационной индикаторной системы 0,15 γ II. Сообщение II см. РЖХим, 1958, 39425.

Н. Туркевич

**39436. Соединения триарилметана как редокс-индикаторы при реакции Шенеманна.** I. Механизм реакции Шенеманна. Грант, Бланчфилд, Смит (Triarylmethane compounds as redox indicators in the Schoenemann reaction. I. Mechanism of the Schoenemann reaction. Grant G. A., Blanchfield R., Smith D. Morison), *Canad. J. Chem.*, 1957, 35, № 1, 40–47 (англ.)

Изучена р-ция Шенеманна, включающая образова-



ние в щел. среде иона перфосфоната, обладающего окислительными свойствами, и показано, что этот ион может переводить различные лейкосоединения ряда триарилметана, в частности производные тиофена, напр. 4,4'-(2-тенилиден)-бис-[N,N-диметиламин], в синие красители. Эти лейкосоединения применимы в качестве редокс-индикаторов при определении отравляющих в-в типа зарина, табуна и т. п. Поляротрафич. методом определен окислительно-восстановительный потенциал лейкосоединений, равный от  $-0,9$  до  $-1,0$  в. Максим. интенсивность окраски красителя наблюдается через  $< 10$  мин. после прибавления лейкосоединения к окислителю и при  $pH \sim 1,6$ . Редокс-индикатор и к-ту надо прибавлять через 30 сек. после смешения р-ра зарина и 4%-ного р-ра  $Na_2P_2O_7 \cdot 2H_2O$ . Доказано, что для осуществления р-ции необходимо присутствие  $Cl^-$ ; оптимальная конц-ия  $Cl^-$  в реакционной среде  $5 \cdot 10^{-2} - 1$  г-ион/л.  $Cl^-$  вероятно превращается под действием перфосфоната в ион  $ClO^-$ , окисляющий лейкосоединение.  $CN^-$  мешает образованию красителя, так как в щел. среде он, по-видимому, восстанавливает ион перфосфоната. Поэтому описанная р-ция неприменима к табуну, так как при гидролизе последнего образуется цианид.

Т. Леви

**39437. Оценка количественного анализа сахаров методом хроматографии на бумаге.** Кунк (Evaluation of quantitative sugar analysis by paper chromatography. Quick Robert H.), *Analyt. Chem.*, 1957, 29, № 10, 1439—1441 (англ.)

Метод основан на хроматографич. разделении сахаров на бумаге, элюировании их и колич. определении перйодатным методом (Hirst E. L., Jones J. K. N., *J. Chem. Soc.*, 1949, 1659) (желательно, чтобы р-р содержал  $> 2 - 3$  мг каждого сахара). Хроматографирование ведут в нисходящем токе р-рителей: I этилацетат-уксусная к-та-вода (9:2:2), II бутанол-1-пиридин-вода (10:3:3) при комнатной т-ре. Для лучшего разделения рекомендуется разделять 12 час. р-рителем I, высушить хроматограмму, снова разделять р-рителем I 24 часа, высушить и повторить те же операции с р-рителем II, причем последний период сушки должен быть  $\geq 24$  час. Р-ритель I лучше отделяет l-арабинозу от d-маннозы, а р-ритель II — d-глюкозу от d-галактозы. При увеличении продолжительности разделения l-рамноза удаляется из бумаги. После разделения от листа бумаги отрезают в длину полоску, обрабатывают ее бифталатом анилина, сушат 5 мин. при  $105^\circ$  для выявления положения каждого сахара, разрезают лист на соответствующие части и извлекают полностью каждый сахар дистил. водой по способу, описанному ранее (РЖХим, 1956, 48940). К каждому р-ру прибавляют 1 мл 0,25 M р-ра метаперйодата Na, колбу погружают в кипящую воду на 20 мин., охлаждают, прибавляют 0,5 мл этиленгликоля и через 5 мин. титруют 0,004 н. р-ром NaOH с индикатором метиловым красным. Рассматриваемым способом разделены и определены с точностью  $\pm 10\%$  d-галактоза, d-глюкоза, d-манноза, l-арабиноза, d-ксилоза, d-рибоза и l-рамноза.

Д. Васкевич

**39438. Количественное определение двуокиси углерода, выделяющейся при окислении периодатом O-замещенных моносахаридов, протекающем через стадию образования производных малонового альдегида.** Хаф. Вуде (Quantitative estimation of carbon dioxide liberated on periodate oxidation of O-substituted monosaccharides via malondialdehyde derivatives. Hough L., Woods B. M.), *Chemistry and Industry*, 1957, № 43, 1421—1423 (англ.)

Результаты микроопределений кол-ва выделяющей-ся двуокиси углерода манометрич. методом использованы для доказательства механизма окисления моносахаридов различного строения.

А. Зозуля

**39439. Колориметрическое определение дегидрохоловой кислоты.** Максимович (Kolorimetrisko određivanje dehidrohlohe kiseline. Maksimović Radoslav), *Tehnika*, 1957, 12, № 5, Hem. ind., 11, № 5, 65—66 (сербо-хорв.; рез. нем.)

Сообщается о модификации метода колориметрич. определения дегидрохоловой к-ты Бергмани и Веронезе (РЖХим, 1955, 34802). Скорость р-ции м-динитробензола с дегидрохоловой к-той уменьшается при добавлении этиленгликоля и р-ра КОН в метаноле. Этот р-р удобнее р-ра в этаноле, так как он содержит меньше воды и не окрашивается при стоянии. Прибавление 0,2—0,5 мл этиленгликоля препятствует помутнению р-ра, гарантирует бесцветность контрольной пробы и обеспечивает лучшую воспроизводимость результатов. Работу ведут при  $50^\circ$ . Закон Бера соблюдается при этой р-ции для конц-ий колориметрируемого р-ра 0,2—0,85 мг/мл. Перед колориметрированием р-р охлаждают во льду.

Резюме автора

**39440. Условия электрофоретического разделения алкалоидов.** Йокль (Podmínky elektrochromatografického dělení alkaloidů. Joki Vladimír), *Českosl. farmac.*, 1957, 6, № 8, 432—436 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

С точки зрения теории Бренштеда рассмотрена электрофоретич. подвижность ( $u$ ) слабых к-т и оснований. Показано, что к-ты имеют большую  $u$ , чем основания, что  $u$  зависит от pH и в меньшей степени от ионной силы буферного р-ра. Экспериментально найдены кривые ( $u$ , pH) для пилокарпина, хинина, пававерина, кодеина, морфина, стрихнина, брудина, кокаина и атропина хорошо совпали с теоретическими. Оптимальное значение pH буферного р-ра для разделения двух в-в  $A_1$  и  $A_2$ , имеющих одинаковую  $u$ , выражается ф-лой:  $pH = \frac{1}{2}(pK_{A_1} + pK_{A_2})$ . Л. Дмитренко

**39441 П. Способ определения содержания амидосульфокислоты и ее солей.** Голян, Октавец (Sposób oznaczania zawartości kwasu amidosulfonowego i jego soli. Goliań Alina, Oktawiec Mirosław), *[Instytut Metali Nieżelaznych]*. Польск. пат. 37797, 15.09.55

Предложен способ колич. определения амидосульфокислоты (I) и ее солей в р-рах, применяемых для электролитич. рафинирования металлов, и в технич. продуктах. На подкисленный серной к-той р-р I или ее соли действуют 1 н. р-ром  $NaNO_2$  и измеряют объем выделяющегося  $N_2$  (окислы азота поглощаются щел. р-ром  $KMnO_4$ ). Приведена схема прибора. С. Войткевич

См. также: Общие вопросы: Экстракция 38837, 39185, 41132; электрохимич. методы анализа 39069—39071; хроматография 39098, 39100; балансовый усилитель для титрования 39472; электромагнитная автоматич. пипетка 39477; опред. ионов металлов при помощи системы с непосредственным отсчетом 39481—39483; приборы для электротитрования 39485; метод обнаружения углеводов 39487; приборы для анализа газов 39471, 39942. Анализ неорганических в-в: Спектрографич. опред. урана 39213; полевой метод опред. следов Mo в почвах 3927; определение:  $Be^{10}$  в глубоководных морских осадках 39286; двуокиси серы в воздухе 40153; аммиака в воздухе 40155; водорода 40296; анализы: известняка 40338; стекла 40407; почвы 14734Бх; воды 40022, 40024—40026, 40028—40030. Анализ органических в-в: Определение: хлористого винила в воздухе 40129; дихлорэтана в воздухе 40128; хлорбензола в воздухе 40133; витамина А рыбьих жиров 40681; медианментов 40694; поляротрафически, бром-урала и адалина 40695, «нерулама» 40696, бромхлина 40697, адреналона 40698, пириметамин и его пре-

паратов 40701, хлоргидрата дифенилгидрамина и его производных 40702; анализы: красителей 40657, галеновых препаратов 40699, резерпина 40703; ветиверного масла 40823, экстрактов из углей 40905; определение: алкалоидов в мазях 40704, азота в нефтях и нефтепродуктах 41038; тетраэтилсвинца в моторных топливах 41039; галоида в нефти 41113; воды в мылах 41191; сахаров 41221, сапонина в стеклович. сахаре 41222; серной к-ты в яблочной и фумаровой к-тах 41271; галеноидпроизводных уксусной к-ты в пищевых продуктах 41300; фтора в чае 41492; тиолов 41651Бх; азота

бетина 14660Бх; белков 14663Бх; цистеиновой к-ты в каротине и 14664Бх; аденозинполифосфатов 146474Бх; аденазинтри- и аденазиндифосфатов 14678Бх; каротина в кормах 14682Бх; витамина В<sub>12</sub> 14683Бх, 14684Бх; рибофлавина 14685Бх; аскорбиновой к-ты в овощах и плодах 14686Бх; фосфора в тканях 14692Бх, йода 14693Бх, 14694Бх; фтора 14696Бх; натрия 14698Бх; анализы крови 14705Бх, 14707Бх; мочи 14711Бх, 14712Бх, 14714—14716Бх; 14729Бх; опред.: кетонов 14718Бх; первитина 14728Бх; азота в растениях 14734Бх; цистами-на 14735Бх.

## ОБОРУДОВАНИЕ ЛАБОРАТОРИЙ.

### ПРИБОРЫ, ИХ ТЕОРИЯ, КОНСТРУКЦИЯ, ПРИМЕНЕНИЕ

Редактор А. И. Саразов

**39442. Проблема типизации лабораторий. Писевич** (Zagadnienie typizacji laboratoriów. Pisiewicz T.), Przem. chem., 1957, 13, № 11, 631—639 (польск.). Рассмотрены вопросы строительства лабораторий.

Предложен универсальный типовой проект лабор. ячейки — строительного элемента, который может быть использован при строительстве как хим., так и биол. или фармацевтич. лабораторий. Рассмотрена проблема внедрения индустриальных методов в строительство лабораторий. Приведены примеры различных архитектурных проектов лабораторий, в которых многократно повторенные лабораторные ячейки komponуются с другими помещениями (залами для полупроизводственных испытаний, мастерскими и т. д.). Начало см. РЖХим, 1956, 39918. Б. Каплан

**39443. Конструкция и принцип действия простых стеклянных приборов. Вильгельм** (Arbeits- und Wirkungsweise einfacher Glasgeräte sowie deren Bau. Wilhelm Heinz), Sprechsaal Keramik, Glas, Email, 1956, 89, № 20, 477—480 (нем.).

Описаны различные виды экстракционных аппаратов с обратными холодильниками, водоструйные насосы, ртутные насосы, аппараты для водоструйного дутья, пульверизаторы, термосы. Приведены размеры, эксплуатационные характеристики этой аппаратуры и некоторые данные о способах ее изготовления. Начало см. РЖХим, 1957, 74801. С. Иофе

**39444. Измерение магнитного поля при помощи ядерного резонанса. Валериу, Паскару, Янкулович** (Măsurători de câmp magnetic cu ajutorul rezonanței nucleare. Valeriu A., Pascaru I., Iancușovici B.), Studii și cercetări fiz. Acad. RPR, 1957, 8, № 2, 235—239 (рум.).

Описан магнетометр (приведена блок-схема и электрическая схема) для измерения магнитных полей 2800—9600 гс. Прибор основан на измерении частоты протонного магнитного резонанса, величина которой пропорциональна приложенному внешнему полю.

В. Глазков

**39445. Прогресс в области инфракрасной спектроскопии. П. Мартин** (Progress in infra-red spectroscopy. Martin A. E.), Industr. Chemist, 1956, 32, № 381, 464—471 (англ.).

Приведены краткие сведения о коллекциях ИК-спектров органич. в-в: Американского нефтяного института (A. P. I.) 1700 спектров, Английско-немецкого каталога (D. M. S.) 1600 спектров ежегодно, каталога Sadtler 9000 спектров, Национального бюро стандартов (N. R. C.-N. B. S.-Greitz) 400 спектров, атласа спектров 300 стероидов, Американского об-ва испытаний материалов 2000 литературных ссылок на спектры, а также 1200 перфорированных карточек (приведены образцы). Все коллекции, кроме A. P. I. и Sadtler, имеют

перфорации для машинной обработки. Указано, что для идентификации соединений при помощи ИК-спектроскопии необходимо определять длины волн с точностью не менее  $\pm 0,02 \mu$  в области 5—15  $\mu$ . Для градуировки спектральных приборов по полистиролу рекомендуются новые уточненные значения для волн поглощения в вакууме (в  $\mu$ ): 3,423; 5,145; 6,245; 6,697; 6,893; 8,668; 9,358; 9,731; 11,035; 11,886; 13,244; 14,298. Описаны методы идентификации соединений и примесей в интервале 1350—670  $\text{cm}^{-1}$  (прозрачная для инфракрасной области). Сообщение I см. The Industrial Chemist., 1956, Sept., 379. Е. Покровский

**39446. Новый интерферометр с тремя лучами. Хунцингер** (Un nouvel interféromètre à trois ondes. Hunzinger Jean-Jacques), Rev. optique, 1957, 36, № 6, 285—291 (франц.; рез. англ.).

Описано устройство интерферометра с тремя пучками, предназначенного для абс. измерений длины калибров с плоскими концами. В приборе устранена необходимость установки калибра на опорной плоскости. Разность оптич. путей интерферирующих пучков равна половине длины калибра. Приведены примеры интерференционных картин, отвечающих трем пучкам. В. Дианов-Клюков

**39447. Высокоточный фотоэлектрический поляриметр. Гиллем** (A high-precision photoelectric polarimeter. Gillham E. J.), J. Scient. Instrum., 1957, 34, № 11, 435—439 (англ.).

Разработана схема однолучевого поляриметра с фотоумножителем в качестве приемника. Измерения проводятся с Hg-линией 5461А, выделяемой монохроматором, смонтированным заодно с прибором. Положение поляризатора фиксировано; анализатор подвижен, и угол его поворота отсчитывается по лимбу. За поляризатором располагается стеклянный диск с 4 сегментами из последовательно право- и левовращающего кварца. Угол поворота плоскости поляризации этими сегментами равен  $\pm 3^\circ$ . Диск вращается со скоростью 1000 об/мин, и, таким образом, с частотой  $\sim 70$  гц происходит изменение ориентации плоскости поляризации луча, падающего на исследуемый объект. Испытав дополнительно действие оптически активного образца, свет через анализатор проходит к фотокатоду умножителя. При произвольном положении анализатора чередование поляризаций вызывает чередование разных по величине сигналов и, следовательно, возникновение переменного тока, идущего затем на усилитель и выпрямитель. Отсчетное положение анализатора определяется нулевым показанием измерительного гальванометра, что соответствует равенству освещенности полей в визуальном приборе. Точность измерений составляет  $\sim 2''$ . Для исследования образцов с малой активностью исполь-



зуются компенсационная схема с дополнительной ячейкой Фарадея.

Л. Розенштейн

**39448. Установки фотоэлектрических денситометров. Дрводелнич (Uskladivanje fotoelektričnih denzitometara. Drvodelić Edgar), Kemija u industriji, 1957, 6, № 9, F35—F42 (сербо-хорв.; рез. англ.)**

При измерениях оптич. плотности на визуальных или фотоэлектрич. приборах часто получают отклонения, которые могут быть устранены изменением условий измерений. К факторам, которые имеют практич. влияние на величины плотности, определяемые фотоэлектрич. денситометром, относятся толщина матовой стеклянной пластинки, т-ра и интенсивность источника света, Se-фотоэлемента и сопротивление цепи, в которой измеряется фототок. В границах величины плотности 0—3 изменения указанных факторов могут давать разницы до 0,3. При помощи регулировки источника освещения можно устанавливать различные приборы подобной конструкции, так чтобы они давали отклонения результатов в пределах  $< \pm 0,05$ . Такая регулировка является достаточной для практич. целей, так как ошибка измерения плотности фотоэлектрич. денситометром составляет  $\sim \pm 0,02$ .

Н. Туркевич

**39449. Исследования новых поглощающих фильтров в ультрафиолетовой области. Икэда, Тоба (Ikeda Hidenae, Toba Kōnin), Toki kogō sikkensō kokoku, Repts Govt Chem. Industr. Res. Inst., Tokyo, 1956, 51, № 2, 65—73, VII (японск.; рез. англ.)**

В целях выбора поглощающих в-в для создания новых фильтров в УФ-области измерено светопропускание бензольных и спирт. р-ров соединений группы флавонона, флаванона, халькона и кумарина. У флавонов обнаружен параллелизм между числом групп ОН и длиной волны максимума поглощения. Наиболее удобными для использования в фильтрах оказались флавоны, имеющие хорошо выраженные кривые поглощения, светостойкие и нефлуоресцирующие.

Л. Розенштейн

**39450. Пламенные спектрофотометры с монохроматором. Прюво (Les spectrophotomètres de flammes à monochromateur. Pruvot P.), Ings et techniciens, 1957, № 103, 93, 95, 97, 99, 101 (франц.)**

Краткое описание 9 спектрофотометров иностранных фирм.

Л. Розенштейн

**39451. Некоторые методы получения угольных реплик для электронной микроскопии мелких объектов и волокон. Брэдли (Some carbon replica techniques for the electron microscopy of small specimens and fibres. Bradley D. E.), Brit. J. Appl. Phys., 1957, 8, № 4, 150—154 (англ.)**

Для исследования волокон и других мелких объектов предложено 3 метода получения угольных реплик. 1. На толстую формваровую пленку, находящуюся на сеточке и размятченную ацетоном, помещается исследуемый объект; после высыхания пленки объект отделяется, пленка покрывается в вакууме углеродом и после растворения формвара в хлороформе на сетке остается готовая угольная реплика. 2. Для объектов размером 0,5—2 мм. Сеточку объектодержателя помещают на пленку из ацетицеллюлозы, размятченную каплей ацетона; поверх сеточки кладется исследуемый объект, который после высыхания пластика удаляется пинцетом или липкой лентой. На отпечаток напыляют слой углерода (толщиной  $\sim 200$  Å), на который наносят укрепляющий слой формвара. Для освобождения угольной реплики удаляют ацетицеллюлозу и растворяют формвар. 3. Пригоден для мягких биологич. объектов, напр. бактерий. Объект наносят на формваровую пленку, лежащую на сеточке, и покрывают в вакууме углеродной пленкой толщиной  $\sim 150$  Å. Затем формвар и биологич. препарат

растворяют в соответствующих р-рителях, а угольную пленку вместе с сеточкой промывают в водном HCl и дистил. воде. Приведены снимки изготовленных указанными методами реплик с бумажного волокна, усика пчелы, пыльцевой коробочки, яичка па-секомого и спор *Bacillus polytuxa*.

**39452. Получение реплик-отпечатков и реплик-об-лочек с высоким разрешением для электронной микроскопии. Гразеник (Hochauflösende Abdruck- und Umhüllungsverfahren in der Übermikroskopie. Grazenick F.), Radex Rundschau, 1956, № 4-5, 226—246 (нем.; рез. англ., франц.)**

Обзор и критич. анализ различных методов получения реплик с высоким разрешением с объектов непрозрачных в электронном микроскопе.

И. Третьяков

**39453. Приборы для рентгеноструктурного анализа. Кыпта, Мадр (Přístroje pro roentgenovou strukturní analýzu. Kypťa J., Mádr J.), Jemná mech. a opt., 1957, 2, № 5, 153—156 (чешск.; рез. русск., нем.)**

Описание выпускаемого чехословацкой пром-стью прибора для рентгеноструктурного анализа — микро-мета и различных приспособлений к нему. В. Свиридов

**39454. Новая конструкция вакуумметра Мак-Леода. Блага (Nová konstrukce Mac-Leodova vakuumetru. Bláha Aleš), Slaboproudý obzor, 1957, 18, № 9, 629—631 (чешск.; рез. русск., нем., англ., франц.)**

Описанный видоизмененный манометр Мак-Леода в отличие от обычного является разъемным, что облегчает замену Hg, имеет цилиндрич. форму, обеспечивающую большую прочность, снабжен сменными измерительными и сравнительными капиллярами и закрыт стеклянным чехлом.

В. Свиридов

**39455. Автоматический насос Теплера. Анем, Фельцель (Pompe de Toepler automatique. Anem, Nin M., m-lle, Voeltzel M. J.), Vide, 1957, 11, № 66, 456—459 (франц.)**

Прибор, предназначенный для автоматич. отбора газов из вакуумной печи при восстановительной пла-ке, состоит из Hg-насоса типа Гейслера, Hg-клапана, системы автоматич. управления, основанного на том, что при замыкании электрич. контактов, помещенных на пути Hg, реле включает действие насоса, и предохранителя, служащего для выключения действия насоса при случайном неправильном включении клапана.

Б. Анявер

**39456. Испарение окисных катодов. Часть I. Адам, Этре, Гергей, Варади (The evaporation of oxide coated cathodes. Part I. Adam J., Ette K., Gergely Gy., Varadi P. F.), Z. phys. Chem. (DDR), 1957, 207, № 1—2, 70—80 (англ.)**

Разработан метод исследования испарения окислов щел.-зем. элементов с катодов электронных ламп. Продукты испарения собирают с проволочного катода на аксиально установленной кварцевой трубке диам. 10, длиной 40 мм. Окисная пленка на катоде образуется при термич. разложении карбонатов элементов, наносимых на катод с помощью катафореза. Чтобы исключить попадание первоначальных продуктов, испаряющихся при термич. обработке катода, на кварцевую подложку между катодом и кварцевой трубкой помещают Ni-цилиндр диам. 6 и высотой 20 мм, который в вертикальном положении закрывает половину кварцевой трубки. При повороте всей конструкции на  $180^\circ$  Ni-цилиндр закрывает другую половину кварцевой трубки. Т-ру катода измеряют в интервале  $1000—1500^\circ$  К оптич. пирометром. Собранный на подложке продукт растворяют в  $\text{HNO}_3$  (1:1) и анализируют методом пламенной фотометрии. Чувствительность определения по отношению к р-ру:  $6 \cdot 10^{-5}\%$  Ва;  $2 \cdot 10^{-5}\%$  Sr и  $9 \cdot 10^{-6}\%$  Са. Для анализа необходим 1 мл р-ра. Аналитич. линии: Ва 4870, Sr 4607 и Са

39426 А. Подробно описан учет возможных наложений на аналитич. линии излучения от сопутствующих элементов. Элементы по характеру влияния разделяются на 3 группы: 1) имеющие интенсивный спектр и дающие непрерывный фон (Ca, Ba, Sr); 2) излучающие в пламени слабые и широкие полосы (Fe, Ni); 3) усиливающие или подавляющие излучение определяемых элементов (Al, Zn). Ошибка фотометрич. измерений 1%. Б. Львов

39457. Метод прямого определения очень малых давлений диссоциации. Д'Ай, Селман (A method for the direct determination of very low dissociation pressures. D'Eye R. W. M., Sellman P. G. Repts. Atomic Energy Res. Establ., 1957, № C/R1077, 5 pp., ill.) (англ.)

Описан прибор для измерения абс. скоростей диссоциации сульфидов, селенидов и т. д., состоящий из кварцевых спиральных весов, подвешенных в стеклянном сосуде, который присоединяется к вакуумной линии; исследуемый образец, подвешенный к весам, окружен Ni-трубкой. Изучена диссоциация сульфида Ni, полученного путем сульфидизации Ni-фольги. Переломы на кривой диссоциации соответствуют составу при  $350^\circ \text{Ni}_3\text{S}_4$ ;  $\text{NiSi}_{1,16}$ ;  $\text{NiSi}_{1,06}$ ; при  $500^\circ \text{Ni}_2\text{S}_6$ ;  $\text{Ni}_6\text{S}_5$ ; при  $560^\circ \text{Ni}_3\text{S}_2$ . Б. Аппаер

39458. Пенетромтр — прибор для измерения водопроницаемости и воздухопроницаемости. Долежал (Penetrometr — přístroj na měření propustnosti vody a vzduchu. Doležal Josef), Textil (Ceskosl.), 1957, 12, № 10, 387—388, 391 (чешск.)

Описание изготавливаемого в Чехословакии прибора. В. Свиридов

39459. Масс-спектрометр с двойной фокусировкой второго порядка. Хинтенбергер, Кёниг (Massenspektrometer mit Doppelfokussierung zweiter Ordnung. Hintenberger H., König L. A.), Z. Naturforsch., 1957, 12a, № 10, 773—785 (нем.)

Рассчитана ионно-оптич. система масс-спектрометра с совершенной двойной фокусировкой второго порядка, т. е. с исправленной погрешностью изображения, зависящей от квадрата угла раскрытия ионного пучка, исправленной абберацией, обусловленной конечной величиной угла раскрытия и разбросом скоростей ионов, а также с исправленной абберацией, квадратично зависящей от разброса скоростей ионов. Геометрич. размеры системы определяются решениями сложной системы из пяти ур-ний. Исследована зависимость пяти неизвестных, входящих в эти ур-ния, от трех других, которые считаются заданными: угла отклонения и углов входа и выхода главного луча в магнитном поле. Численное решение ур-ний производилось при помощи счетной машины IBM типа 650. Показано, что можно построить ионно-оптич. систему масс-спектрометра как для отклонения в электрич. и магнитном полях в одну сторону, так и для отклонения в противоположные стороны. Приведены параметры таких систем. Оптимальная система получается в случае отклонения в обоих полях в одну сторону.

В. Васильев

39460. Абберации второго порядка в модифицированном масс-спектрометре типа Маттауха. Робинсон (Second-order aberrations in a modified Mattauch-type mass spectrometer. Robinson Charles F.), Rev. Scient. Instrum., 1957, 28, № 10, 777—779 (англ.)

Показано, что в отличие от обычной ионно-оптич. системы Маттауха — Герцога с прямолинейной границей магнитного поля в той же системе с криволинейной границей магнитного поля и при соответствующем выборе соотношения между кривизной этой границы и другими параметрами системы можно свести к нулю одновременно все абберации 2-го порядка,

сохранив при этом все преимущества данной системы. В. Васильев

39461. Электромагнитная установка с высокой разрешающей силой для разделения изотопов тяжелых элементов. Арцимович Л. А., Щепкин Г. Я., Жуков В. В., Маков Б. Н., Максимов С. П., Малов А. Ф., Никуличев А. А., Панин Б. В., Брежнев Б. Г., Атомная энергия, 1957, 3, № 12, 483—497

Описаны принцип действия и основные параметры разработанной и построенной электромагнитной установки для разделения изотопов с относительной разностью масс  $\sim 1/240$ . Применено аксиально-симметричное магнитное поле (угол фокусировки  $225^\circ$ ), в котором дисперсия пропорциональна квадрату угла фокусировки. Получена дисперсия раздельной установки 20 мм на 1% относительной разности масс. Магнитное поле установки стабилизировано до 0,005% при помощи схемы с электроннолучевым датчиком. Разработаны ионные источники с разрядом в парах рабочих и балластных в-в для разделения больших и малых кол-в исходных смесей изотопов. Для установок разработаны также универсальные ионные приемники. Приведены некоторые результаты разделения изотопов Pb, U и Pu. Кратность обогащения при разделении изотопов Pb достигает 300, а U и Pu — 1000.

Резюме авторов

39462. Масс-спектрометрическое определение состава остаточных газов в электронных приборах с пористым металло-пленочным катодом. Птушиский Ю. Г., Чуйков Б. А., Радиотехн. и электроника, 1957, 2, № 12, 1497—1501

При помощи масс-спектрометрии, методики исследования качеств. состав остаточных газов и его изменение с течением времени (до 500 час.) в лабор. электронных приборах с работающим пористым металло-пленочным катодом с оксидно-бариевым наполнением. При общем давлении в лампе  $10^{-7}$  мм рт. ст. в спектре остаточных газов в значительном кол-ве присутствуют  $\text{H}_2$ , He, CO, N, O и в незначительном — Cl. При повышении тщательности обработки лампы в процессе откачки содержание всех компонентов, кроме N и He, может быть значительно уменьшено. Резюме авторов

39463. Регистрация осколков деления и тяжелых заряженных частиц тонкими сцинтиллирующими пленками. Горбачев В. М., Казаринова М. И., Приборы и техн. эксперимента, 1957, № 4, 20—24

Показано, что с помощью сцинтиллирующих пленок можно раздельно регистрировать обе группы осколков: тяжелую и легкую. Пленки пригодны для регистрации осколков деления на большом фоне  $\alpha$ -частиц. При этом отношение максим. амплитуд осколков деления и  $\alpha$ -частиц  $(V_{\text{макс}} : (V_{\alpha})_{\text{макс}}) = 10 : 3 : 1$ . Эффективность регистрации сцинтиллирующими пленками осколков и  $\alpha$ -частиц оказалась близкой к 100%. Сцинтиллирующие пленки обладают разрешающей способностью  $\sim 3 \cdot 10^{-9}$  сек. Обсуждаются случаи возможных применений детекторов, использующих сцинтиллирующие пленки. Резюме авторов

39464. Методы и приборы для быстрой регистрации процессов горения. Муте (Méthodes et appareils à court temps de réponse utilisés dans l'étude de la combustion. Moutet A.), Flamme et thermique, 1957, 10, № 110, 13—22, 31—38, 41—45 (франц.)

Автор описывает применяемые им в лаборатории приборы и приводит их краткую теорию. А. Сарахов

39465. Установка для определения скорости падения частиц мелкодисперсных материалов. Фефелов А. И., Костромитин Л. А., Заводск. лаборатория, 1957, 23, № 11, 1392—1393

Установка состоит из вертикальной трубы с воронкой для подачи испытуемого порошка и камеры, в



которую вмонтирован фотоэлемент, освещенный электролампочками. Фототок записывается на пленке осциллографа. В момент высыпания навески испытуемого порошка из воронки на пленке осциллографа отмечается начало падения частиц. Когда частицы достигают стекла, установленного над фотоэлементом, фототок начинает уменьшаться до тех пор, пока все частицы не попадут на стекло. Время начала и конца уменьшения фототока, регистрируемое на ленте осциллографа, соответствует миним. и максим. времени падения частиц. С учетом пройденного пути (высоты трубы) вычисляется максим., миним. или средняя скорость падения частиц.

В. Дунский

**39466. Измерение пластичности при высокой температуре в регулируемой атмосфере. Маккензи** (High-temperature plasticity measurements in controllable atmospheres. Mackenzie J. D.), J. Scient. Instrum., 1957, 34, № 6, 246—247 (англ.)

Описан экстензометр для определения ползучести кристаллич. вюстита, магнетита и гематита при  $t$ -рах до  $1200^\circ$ . Исследуемый образец помещают на неподвижный диск с отверстием диам. 1,5 см, прижимают стержнем диам. 1 см. Смещение стержня в зависимости от нагрузки и времени измеряют стрелочным микрометром (индикатором). Нагрузку создают гири, помещаемыми на чашку, связанную со стержнем. Центральная часть прибора, помещенная в печь, окружена герметичной оболочкой, в которой можно создавать защитную атмосферу инертного газа (напр. Ar).

Д. Кузнецов

**39467. Прибор для производственных измерений рефракции слоев лаков с отсчетом по счетчику. Бурдейк** (Apparatus for routine refraction measurements of layers of lacquers with digital reading. Boerdijk A. H.), Rev. Scient. Instrum., 1957, 28, № 10, 840—841 (англ.)

Свет от автомобильной лампочки  $F$ , поляризованный поляроидом, падает под углом  $i$  на поверхность, показатель преломления  $n$  которой измеряется, и, пройдя после отражения от нее через второй поляроид, дает на щели  $S$  освещенность, определяемую величиной  $i$ . Щель рассматривается через окуляр. Оба поляроида пропускают световые колебания, параллельные плоскости падения. Линия  $SF$  параллельна исследуемой поверхности, поэтому  $\text{tg } i$  пропорционален расстоянию  $S-F$ . С помощью винта лампочку перемещают вдоль линии  $SF$  до достижения миним. освещенности щели. При этом  $i$  есть угол Брюстера, и расстояние  $SF$  определяет величину  $n$ , три знака после запятой у которой берутся по счетчику. Последний связан с рукояткой вращения винта. Миним. размер измеряемой поверхности равен  $20 \times 20$  мм. Точность измерений  $n$  составляет  $(1-2) \cdot 10^{-3}$ . Прибор может быть использован для измерений  $n$  зеркально отражающих непрозрачных объектов.

Л. Розенштейн

**39468. Определение температуры кипения органических жидкостей при помощи простого эбуллиометра. Михайлова Л. А., Парташникова М. З.**, Заводск. лаборатория, 1957, 23, № 11, 1388—1391

Сравнены результаты определения температурных пределов кипения (ТПК) и  $t$ -ры кипения посредством усовершенствованного эбуллиометра (Э) и приборов: 1) для определения ТПК толуола (ГОСТ 5789-51); 2) Дэвиса и 3) Вишневого и Каменева (Заводск. лаборатория, 1952, 17, 635). Исследования проводились на образцах бензола, толуола,  $n$ - и изобутилового спирта. Установлено, что для определения чистоты жидкостей можно измерять  $t$ -ру кипения вместо ТПК. Применяемый для этого прибор должен обеспечивать кипение при постоянном объеме и быть чувствительным к примесям. Приборы 2 и 3 не удовлетворяют этим требованиям; лучше всего под-

ходит Э. Подробно описана методика работы Э. Изменение интенсивности нагревания жидкости в Э мало влияет на  $t$ -ру кипения. Примесь 0,1% воды вызывает одинаковое понижение  $t$ -ры кипения в Э и приборе 1; примесь 2% толуола к бензолу повышает  $t$ -ру кипения на  $0,3^\circ$ .

Б. Аванес

**39469. Радиочастотные анализаторы для лаборатории и промышленности. Фишер, Келли, Стелзнер, Уэгнер** (Radio-frequency analyzers for laboratory and plant. Fisher D. J., Kelley M. T., Stelzner R. W., Wagner E. B., Jr), ISA Journal, 1957, 4, № 10, 474—477 (англ.)

Описано несколько электронных приборов для определения конц-ии р-ра, основанных на измерении зависимости поглощения энергии электромагнитного ВЧ-поля от конц-ии р-ра. Преимуществом этого метода является отсутствие электродов, находящихся в соприкосновении с исследуемым р-ром.

Ю. Плесков

**39470. Автоматическая запись концентрации кислорода и скорости ее изменения. Браккетт, Даниэл, Криккард** (Recording oxygen concentration and rate of exchange. Brackett F. S., Daniel J. H., Crickard R. G.), Rev. Scient. Instrum., 1957, 28, № 3, 182—186 (англ.)

На основе описанного ранее метода квадратно-волнового изменения потенциала (Olson, Brackett, Crickard, J. Gen. Physiol., 1949, 32, 681) разработана аппаратура, позволяющая с помощью неподвижного электрода непрерывно автоматически регистрировать одновременно конц-ию ( $C$ )  $O_2$  в р-ре и скорость ее изменения ( $v$ ) со временем. В качестве примера приведены кривые ( $C, t$ ) и ( $v, t$ ) ( $t$  — время), записанные для р-ров, в которых происходит фотосинтез, при периодич. их освещении.

С. Майраховский

**39471. Анализ газов при очень низком давлении при помощи омегатрона. Уагнер, Март** (Analysis of gases at very low pressures by using the omegatron spectrometer. Wagner J. S., Marth P. T.), J. Appl. Phys., 1957, 28, № 9, 1027—1030 (англ.)

Описано применение омегатрона для исследования состава остаточных газов в различных высоковакуумных системах. Разрешающая сила прибора  $\sim 20$  в области масс 40 при амплитуде ВЧ-напряжения 1,5 в. Наименьшее обнаружимое парц. давление газа  $\sim 10^{-10}$  мм рт. ст. Приводятся результаты анализов газов, выделяющихся из ряда материалов, используемых в вакуумной технике, остаточных газов над геттерами и в телевизионных приемных трубках.

В. Чекин

**39472. Балансный усилитель для титрования. Шаламов Б. С.**, Заводск. лаборатория, 1957, 23, № 12, 1517

Описан усилитель для потенциометрич. титрования, позволяющий использовать в качестве регистрирующего прибора милливольтметр с малым внутренним сопротивлением. Усилитель собран по балансной схеме с использованием лампы 6Н8.

Ю. Плесков

**39473. Теплоизоляция лабораторных ректификационных колонок. Жампахова** (Tepelná izolace laboratorních rektifikačních kolon. Zampachová Ljuba), Chem. průmysl, 1957, 7, № 8, 408—413 (чешск.; рез. русск., англ., нем., франц.)

В результате расчетов и эксперим. исследования установлено, что использование вакуумных рубашек (Р) для теплоизоляции ректификационных колонок целесообразно лишь в случае, если зеркальный слой, отражающий излучение, нанесен на поверхность Р очень тщательно. Вакуум внутри Р должен быть  $\leq 10^{-4}$  мм рт. ст. В случае отсутствия зеркального слоя или неполного покрытия им поверхности Р выгоднее использовать обычную теплоизоляцию.

В. Свиридов

39474. Испытания дистилляционной колонки с вращающейся концентрической трубкой. Мэр, Кроус-коп, Россини (Testing of a rotary concentric-tube distilling column. Mair Beveridge J., Krouskor Ned C., Rossini Frederick D.), *Analyt. Chem.*, 1957, 29, № 7, 1065—1068 (англ.)

Дистилляционная колонка отличается от ранее описанной (Willingham C. B. и др., *Industr. and Engng Chem.*, 1947, 39, 706) большими размерами. Длина вращающейся трубки 150, диам. 12 см. Для скоростей вращения ( $\omega$ ) до 2400 об/мин. результаты соответствуют данным, полученным для малой колонки. Для более высоких  $\omega$  разделительная способность хуже, чем ожидалось, что объясняется выделением тепла при трении. Фактор эффективности (отношение пропускной способности (ПС) к задержке на 1 теоретич. тарелку) для ПС 2000—4000 мл/час и  $\omega$  4000 об/мин в 10 раз превышает наилучшие значения для других колонок. Изучены соотношения между мощностью обогрева и ПС, между  $\omega$  и выделением тепла в ректификационном сосуде, между числом теоретич. тарелок, перепадом давления, мощностью и ПС при различных  $\omega$ . Исследования проводились на 2,2,4-триметилпентане и его смесях с метилциклогексаном. Б. Анваер

39475. Механизация химического опыта: синхронная мешалка модель 20 А. Пиккарди (Per la meccanizzazione del test chimico: il miscelatore sincrono Mod. 20A. Piccardi Giorgio), *Geofis. e meteorol.*, 1957, 5, № 1-2, 13—14 (итал.)

Кратко описаны устройство и работа мешалки, применяемой при гидролизе колл. р-ра  $\text{BiCl}_3$ . Мешалка состоит из жесткого горизонтального бруса квадратного сечения, в котором на равных расстояниях укреплены вертикально 20 сосудов из полистирола, заполняемых смешиваемым р-ром. Брус вместе с сосудами может поворачиваться на  $120^\circ$  вокруг своей продольной оси. Ю. Скорецкий

39476. Микроиспаритель, основанный на ударе [струи газа]. Буш (Small scale impingement evaporator. Bush Milton T.), *Microchem. J.*, 1957, 1, № 1, 109—110 (англ.)

Для облегчения концентрирования малых объемов р-ров при кристаллизации или выпаривания предложено приспособление в форме тройника, который вставляется на пробке в пробирку с р-ром или (для узкой пробирки) одевается на пробку с отверстием, в которое вставляется пробирка. В верхний патрубок тройника входит трубка для подачи воздуха или инертного газа; боковой патрубок соединяется с водяным насосом. Удар сильной струи газа о поверхность р-ра обеспечивает испарение р-рителя. Для кристаллизации пробирка может быть сконструирована в форме фильтра для центрифуг (Craig L. C., Post O. W., *Industr. and Engng Chem. Anal. Ed.*, 1944, 16, 413). Для сушки кристаллов пробирка нагревается и в ней создается вакуум. Б. Анваер

39477. Электромагнитная автоматическая пипетка. Вечерек, Коларжик, Хундела, Вечерек (Elektromagnetická automatická pipeta. Večerek Břetislav, Kolařík Ladislav, Chundela Bedřich, Večerková Jarmila), *Chem. průmysl*, 1957, 7, № 9, 487—489 (чешск.)

Пипетка (П) для отбора равных порций жидкости снабжена поршнем, перемещающимся под действием электромагнита. Время отбора жидкости и ее удаления из П регулируется и может быть доведено до 1 сек., а при малом объеме П и до  $< 1$  сек. Точность отбора проб 0,1% при объеме 10 мл. Управление П может осуществляться на расстоянии. В. Свиридов

39478. Охлаждаемый штатив для пробирок. Тревэн, Вильямс (A cooled test-tube rack. Trevan

D. J., Williams P. C.), *Lab. Practice*, 1957, 6, № 11, 657 (англ.)

Приспособление для хранения пробирок в охлажденном состоянии представляет собой ящик, в верхнее отделение которого, закрываемое крышкой и снабженное перфорированным дном, помещают сухой лед. В нижнем отделении, в желобе V-образной формы помещаются в наклонном положении пробирки. Б. Анваер

39479. Фильтры для лабораторных центрифуг, сделанные целиком из стекла. Буш (Small scale all-glass centrifugal filters. Bush Milton T.), *Microchem. J.*, 1957, 1, № 1, 105—108 (англ.)

Приспособление для быстрого фильтрования при центрифугировании состоит из 2 сосудов, суженные горлышки которых соединены между собой. Общая емкость сосудов 30 мл. В верхний сосуд вставлена пластинка пористого стекла. 10 мл дистил. воды при скорости центрифуги 1500 об/мин фильтруются за 1 мин., задержка 50 мг. Для горячего фильтрования, напр. для перекристаллизации, применяется приспособление, в котором к аналогичному сосуду припаяна трубка с пористой пластинкой. На ней помещается твердое в-во. Р-ритель кипятится в нижнем сосуде, пары конденсируются над пластинкой, и полученный р-р при удалении сосуда из нагревательной бани быстро отфильтровывается в сосуд. Б. Анваер

39480. Миниатюрная центрифуга. Кунцль (Miniaturní odstředivka. Kunzl Jaroslav), *Chem. průmysl*, 1957, 7, № 9, 489 (чешск.)

Описана центрифуга, приводимая в движение электромотором лабор. мешалки; загрузка  $< 100$  г.

В. Свиридов

39481 П. Определение ионов металлов при помощи системы с непосредственным отсчетом. Оффутт, Сорр (Metal ion determination by direct reading system. Offutt Elmer Bradley, Sorg Leonard V.), [Standard Oil Co.] Пат. США 2773020, 4.12.56

Предложена электрич. схема для определения конц-ии ионов Pb (в р-ре тетраэтилсвинца в бензине) на капельном Hg-электроде. Для регулировки схемы и подбора чувствительности к исследуемому р-ру перед определением прибавляют известное кол-во р-ра соли Cd, который восстанавливается на Hg-капельном электроде при потенциале на 0,2 в отрицательнее, чем Pb. Сущность метода заключается в последовательном наложении на ячейку с р-ром трех различных напряжений (соответствующих остаточному току, сумме диффузионных токов Pb и Cd и диффузионному току Pb) и в балансировании электрич. схемы для каждого напряжения; последнее балансирование дает непосредственный отсчет конц-ии Pb. Ю. Плесков

39482 П. Система с непосредственным отсчетом для определения ионов металлов. Оффутт, Сорр (Direct reading system for metal ion determination. Offutt Elmer Bradley, Sorg Leonard V.), [Standard Oil Co.] Пат. США 2773021, 2773237, 4.12.56

Патент 2773021 отличается от патента 2773020 (см. пред. реф.) незначительными изменениями в электрич. схеме и в конструкции электрохим. ячейки. В патенте 2773237 для регулировки системы вместо р-ра Cd используется р-р соли Sb, которая восстанавливается на Hg-электроде при потенциале на 0,2 в положительнее, чем Pb. Ю. Плесков

39483 П. Ионизационный прибор для определения содержания водорода. Джейкобс, Гринбайс (Ion chamber percent hydrogen instrument. Jacobs Robert B., Greenias Evon C.) [Standard Oil Co.] Пат. США 2757290, 31.07.56

Описан прибор для быстрого определения содержания водорода в образцах, в частности в углеводородах, без проведения хим. анализа. Действие прибора осно-



вано на измерении поглощения  $\beta$ -излучения (небольшого препарата радиостронция) в образце. Поглощение  $\beta$ -излучения в фиксированной толщине исследуемого в-ва зависит от электронной плотности (числа электронов в  $1 \text{ см}^3$ ) последнего, в свою очередь пропорциональной величине  $\rho + \rho_H$ , где  $\rho$  — полная плотность образца ( $\text{г/см}^3$ ) и  $\rho_H$  — плотность содержащегося в образце водорода ( $\text{г/см}^3$ ). Измерив  $\rho$  и, по поглощению  $\beta$ -излучения, величину  $\rho + \rho_H$ , находят конц-ию водорода в исследуемом в-ве. Г. Радзиевский

**39484 П. Метод и аппаратура для измерения зарядов на жидкостях. Мак-Лейн** (Method and apparatus for measuring charges on liquids. McLean Harold T.) [General Electric Co.]. Пат. США 2756388, 24.07.56

Патентуется устройство для измерения величины заряда капли жидкости. Прибор состоит из бюретки, из которой по каплям вытекает исследуемая жидкость, цилиндрич. электрода (Э) и чашеобразного приемника (П), являющегося вторым Э. Между Э и П приложено напряжение 60 в, благодаря чему капля жидкости, падая на Э, заряжается. Попадая в П, капля передает ему свой заряд, измеряемый чувствительным электрометром. Прибор пригоден для измерения зарядов на маслах и других органич. жидкостях. Ю. Плесков

**39485 П. Прибор для электротитрования. Шаффер** (Electrolytic titration apparatus. Schaffer Philip A., Jr) [Consolidated Electrodynamics Corp.]. Пат. США 2745804, 15.05.56

Патентуется автоматич. прибор для потенциометрич. титрования, который может быть использован для непрерывного анализа потока р-ра. В ячейке с исследуемым р-ром находится индикаторный Pt-электрод (Э), каломельный электрод сравнения (КЭ) и 2 вспомогательных электрода (ВЭ). Титрующий агент получается путем электролиза с помощью ВЭ, причем сила тока регулируется спец. электронным устройством в зависимости от разности потенциалов между Э и КЭ. Точка эквивалентности определяется достижением заданной разности потенциалов. Ю. Плесков

**39486 П. Универсальный автоматический титратор. Нейтелсон** (Universal automatic titrator. Naitelson Samuel). Пат. США 2765955, 9.10.56

Предложен прибор для точного измерения объема жидкости при заполнении ампул, титровании (микро-,

полумикро-, микро- и ультрамикро-) и т. п. Прибор состоит из цилиндра, в который жидкость поступает из спец. резервуара, поршня и измерительного устройства, регистрирующего движение поршня. Объем выдавливаемой из цилиндра жидкости определяется по величине смещения поршня. Ю. Плесков

**39487 П. Метод обнаружения углеводородов. Вейс** (Method for detection of hydrocarbons. Weiss Paul B.) [Socony Mobil Oil Co., Inc.]. Пат. США 2742574, 17.04.56

Патентуется метод геофиз. разведки нефтеносных отложений с определением содержания углеводородов в почвенных газах, при котором могут быть использованы аппараты, пригодные для полевых условий. Метод основан на том, что в Г.—М.-счетчике углеводороды, заключающие в себе более 2 атомов С, способны действовать, как обрывающая импульс среда. В аппарат, принципиальная схема которого приведена, в трубку Г.—М.-счетчика вводится смесь испытуемого газа с присутствием углеводородов почвенного газа в смеси, напр., с Аг обычно в пропорции (по объему) 1—50 ч. пробы с 99—50 ч. Аг и производится сравнение кривых с помощью осциллоскопа: кривой с чистым Аг и кривой с вышеуказанной смесью. Появление плато указывает на присутствие гасящего агента, а длина и наклон плато, характеризующие конц-ию гасящего агента, дают возможность обнаружить присутствие углеводородов  $\text{C}_2$  и более сложных и получить представление об их конц-ии. Применение описанного метода позволяет обнаружить присутствие  $\text{C}_2$  при конц-ии 1 ч. на  $10^7$ . А. Зонитар

См. также: Люминесцентный спектрометр 38581. Светосильный вакуумный спектрограф 38595. Пирометр Курнакова 38705. Фотоэмиссионный электронный микроскоп 38728. Установка для измерения теплопроводности до температур  $1100^\circ \text{C}$  38815. Разделительная трубка для обогащения изотопов  $\text{Br}^{79}$  и  $\text{Br}^{81}$  38833. Стекланный пропорц. счетчик для измерения трития 38839. Аппарат для получения сверхтвердого в-ва «боразона» 38847. Калориметр для опред. теплоемкости кальция 38851. Калориметр смешения для измер. энтальпии металлч. сплавов 38872. Воздушный или газовый калориметр 38873. Прибор для измерения электропроводности фторидных расплавов 39043

Р Е

Реферат

39488.

Хав

chemi

№ 50,

Обзор

39489.

ских

Шей

1080—

Ране

и у-ам

ствую

предст

кает

импн

соотн

тауто

Это д

Н ам

тиазо

зойно

уксуо

азотн

соеди

фид

цикл

в им

фор

ние

мест

СОС

ние

вао

дио

щип

щат

в и

у

мер

Из

оп

394

# РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ ХИМИЯ

Рефераты 39488—39831

№ 12

25 июня 1958 г.

## II

### ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

#### ОБЩИЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Редактор М. Е. Волгин

39488. Применение изотопов в органической химии. Хавинга (Toepassing van isotopen in de organische chemie. Havinga E.), Chem. weekbl., 1957, 53, № 50, 665—671 (гол.).

Обзор. Библ. 22 назв.

И. Ц.

39489. Таутомерия ацилированных гетероциклических аминов и ее изучение с помощью спектров. Шейнкер Ю. Н., Докл. АН СССР, 1957, 113, № 5, 1080—1083

Ранее (РЖХим, 1957, 76416) было показано, что  $\alpha$ - и  $\gamma$ -аминопроизводные N-гетероароматич. ряда существуют в форме amino-, а не иминосоединений. Из представлений теории кислотно-основного равновесия (Кабачник М. И., Докл. АН СССР, 1952, 83, 407) вытекает возможность воздействия на положение аминокимного таутомерного равновесия путем изменения соотношения основностей двух ответственных за таутомерию атомов N — кольцевого и внекольцевого. Это достигалось за счет замещения одного из атомов N аминогруппы 2-аминопиридина (I) и 2-аминотиазола (II) на кислотные остатки уксусной и бензойной к-т, моно-, ди- и трихлоруксусной к-т, трифторуксусной к-ты, бензолсульфо- и сульфаниловой к-т, азотной к-ты. При изучении ИК- и УФ-спектров таких соединений установлено, что в зависимости от ацидифицирующей способности кислотных остатков гетероциклич. амиды существуют не только в amino-, но и в иминоформе или в виде смеси двух таутомерных форм. По способности оказывать влияние на положение аминокимного таутомерного равновесия заместители располагаются в ряд:  $\text{COCH}_3$ ,  $\text{COCHCl}_2$ ,  $\text{COCCl}_3$ ,  $\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ ,  $\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{NO}_2$ . Существенное влияние на положение таутомерного равновесия оказывают р-рители; они располагаются в ряд: гептан — диоксан — спирт — вода, в котором каждый последующий член обладает более сильной способностью смещать равновесие в сторону иминной формы. Переход в иминоформу протекает легче у производных II, чем у производных I. Показано, что исследуемые таутомерные системы подчиняются правилу Бренстеда — Измайлова, а следовательно, общим соотношениям, определяющим кислотно-основные равновесия.

И. Качкурова

39490. К вопросу о реакциях обменного разложения металлических производных амидов кислот. I.

Взаимодействие натриевых и серебряных солей бензамида и дибензамида с хлор- и бромпроизводными ряда триарилметана, а также фенилксантила. Арбузов А. Е., Шапшинская О. М., Тр. Казанск. хим.-технол. ин-та, 1957, вып. 23, 40—53

С целью изучения течения р-ций двойного обмена металлч. производных амидов к-т с галондпроизводными в различных условиях и механизма лактим-лактимной таутомерии исследовано взаимодействие  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHNa}$  (I) и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHAg}$  (II) с  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CBr}$  (III),  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCl}$  (IV),  $1\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Br}$  (V),  $1\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}$  (VI),  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Br}$  (VII), хлористым и бромистым фенилксантилом (VIII и IX), а также взаимодействием  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{NNa}$  (X) и  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{NAg}$  (XI) с III и IV. Р-ции проводились с  $\text{C}_6\text{H}_6$  при 20, 80 и 150° и без р-рителя. Независимо от условий р-ции всегда были получены только N-производные бензамида. Из I и II с III или IV получен  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CNHCO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$  с т. пл. 163—165° (в случае II и III выход 79,9%), не омыляется нагреванием с водн. р-ром щелочи. Нагреванием с 10%-ной HCl в трубке превращен в  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CONH}$ . Из II и V или VI получен  $1\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NHCO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$  с т. пл. 211—212°. Из I или II с VII получен  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NHCO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$  с т. пл. 183—184°. Из I и II с VIII и IX получен N-фенилксантилбензамид с т. пл. 196—197°. Из X и XI с III и IV получен  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CN}(\text{SOC}_6\text{H}_5)_2$ , выход 82,5—85,7%, т. пл. 111—112°. Все полученные в-ва для подтверждения их строения синтезированы также действием на соответствующие амины  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ .

С. Иоффе

39491. Оптическая активность, элементы молекулярной симметрии и конфигурация в ряду производных дифенила. Мислов (Optical activity, molecular symmetry elements, and configuration in the biphenyl series. Mislow Kurt), Trans. N. Y. Acad. Sci., 1957, 19, № 4, 298—314 (англ.)

Обзор. Подробно рассматриваются работы автора по установлению абс. конфигурации производных дифенила. Библ. 45 назв.

М. В.

39492. Синтез и спектры поглощения *цис*- и *транс*-9,10-диарил-9,10-дигидрофенантредииолов-9,10. Морикони, Уалленбергер, Кун, О'Коннор (Syntheses and absorption spectra of *cis*- and *trans*-9,10-diaryl-9,10-dihydro-9,10-phenanthrenediols. Moriconi Emil J., Wallenberger Friedrich T., Kuhn Lester P., O'Connor William F.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 12, 1651—1658 (англ.)

Синтезирован ряд *цис*- и *транс*-9,10-диарил-9,10-дигидрофенантредииолов-9,10 с арильными заместите-



лями различного объема. Цис-изомеры 9,10-ди-(*n*-толил)- (цис-I), 9,10-ди-(*m*-ксилил)- (цис-II), 9,10-ди-(мезитил)- (цис-III), 9,10-ди(дурил)- (цис-IV) и 9,10-ди-( $\alpha$ -нафтил)-9,10-дигидрофенантредииолов-9,10 (цис-V) получены восстановлением соответствующих 2,2'-диароилбифенилов. Транс-I, II и V получены взаимодействием фенантренхинона (VI) с соответствующими  $\text{ArMgBr}$  или  $\text{ArLi}$ . Цис-9,10-дигидрофенантредииол-9,10 (цис-VII) получен окислением фенантрена ( $\text{OsO}_4$  в пиридине, выход 70%) и восстановлением бифенилдиальдегида-2,2' (VIII), транс-VII — восстановлением VI с помощью  $\text{LiAlH}_4$ ; выход 85%, т. пл. 185—187° (из циклогексана). Единство структуры каждой цис-транс-пары доказано: а) окислением [избыток  $\text{Pb}(\text{OOCCH}_3)_4$  в бензольном р-ре, 15—30 мин., ~100°] в каждом случае обоих стереоизомеров до одного и того же 2,2'-диароилбифенила; б) пинаколиновой перегруппировкой обоих стереоизомеров в один и тот же кетон. Показано, что в случае II перегруппировывается димерный продукт. Найдено, что все цис-диоли дают с 0,001 *M* р-ром  $[\text{CH}_3\text{O}]_4\text{Os}[\text{OK}]_2$  в  $\text{CH}_3\text{OH}$  или 0,001 *M* р-ром  $[\text{CH}_3\text{COO}]_2\text{Os}[\text{OK}]$  в лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  цветную р-цию, не обратимую при добавлении  $\text{CH}_3\text{COOK}$  (приведена таблица цветов). С цис-IV р-ция не идет. Транс-диоли этой р-ции не дают. Исследованы ИК-спектры гликолей, причем показано, что в спектрах всех цис-диолов имеются две линии гидроксила [свободного и связанного водородной связью (ВС)], а в спектрах транс-диолов гидроксильная линия только одна, т. е. ВС отсутствует. Исключение составляет транс-V, в котором имеет место ВС. Приведена таблица гидроксильных частот исследованных диолов и значений  $\Delta\nu$  — разницы между частотой свободного гидроксила и связанного. Отмечено, что  $\Delta\nu$  растет (т. е. ВС усиливается) с увеличением объема 9,10-заместителей. Это объяснено тем, что массивные 9,10-арильные заместители, взаимодействуя пространственно с бифенильной системой и друг с другом, увеличивают  $\text{Ar}-\text{C}-\text{C}$ -валентный угол и уменьшают  $\text{O}-\text{C}-\text{C}$ -валентный угол, сближая *A*- и *A*-ОН-группы цис-диолов и способствуя тем самым образованию прочной ВС (приведены наиболее выгодные с этой точки зрения конформации цис-диолов). В случае транс-диолов только массивные нафтильные заместители в транс-V способны принудить обе ОН-группы занять *Э*-положение, необходимое, чтобы  $\text{O}-\text{C}-\text{C}$ -угол был достаточно мал и ОН-группы достаточно близки друг к другу для образования ВС (приведена соответствующая конформация). Сняты УФ-спектры исследованных диолов и для сравнения спектры флуорена (IX) и 9,10-дигидроантрацена (X), причем показано, что для стереоизомерных диолов  $\lambda_{\text{макс}}$  растет, а  $\epsilon_{\text{макс}}$  падает по сравнению с соответствующей линией для IX (приведена таблица). Из значений  $\epsilon$  по ф-ле  $\epsilon/\epsilon^\circ = \cos^2 \Theta$  (экстинкция IX принята за  $\epsilon^\circ$ ) вычислены  $\Theta$  — межплоскостные углы бифенильной части молекулы исследованных диолов: IX, 0°; X, 21°; цис-VII, 26°; транс-VII, 30°; цис-I, 32°; транс-I, 34°; цис-II, 33°; транс-II, 34°; цис-III, 35°; цис-IV, 36°. Так как  $\Theta$  мало изменяется с изменением объема 9,10-заместителей, сделан вывод, что 9,10-заместители пространственно сильнее влияют на  $\text{O}-\text{C}-\text{C}$ -угол, чем на бифенильную часть молекулы. Взаимодействием дихлорангидрида дифеновой к-ты (1 моль) с толуолом (27,9 моля; 8—12 час.), *m*-ксиолом (23,5 моля; 3 часа), мезитилом (20 молей; 5 час.), дурилом (2,5 моля в тетрачлорэтаноле; 10 час.), нафталином (2,5 моля в  $\text{CS}_2$ ; 5 час.) и  $\text{AlCl}_3$  (2,7—3 моля) получают соответственно 2,2'-ди-(4-метилбензоил)- (XI), выход 70%, т. пл. 136—137° (из сп., как и следующие); 2,2'-ди-(2,4-диметилбензоил)- (XII), 61%, 129—131°; 2,2'-ди-(2,4,6-триметилбензоил)- (XIII), 59%, 226—228°; 2,2'-ди-(2,3,5,6-тетраметилбензоил)-

26%, 253—255° (из бзл.); 2,2'-ди-( $\alpha$ -нафтоил)-бифенил (XIV), 12%, 198—200° (из  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). VIII, т. пл. 61—62° (из 70%-ного сп.). VI, т. пл. 208—210° (из сп.). Цис-VII получают восстановлением 0,0024 моля VIII с помощью 11,5 г 5%-ной  $\text{Na-Hg}$  в 50 мл абс. эфира (1 неделя), выход 20%, т. пл. 177—178° (из  $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ). Восстановливая с помощью  $\text{Na-Hg}$  XI, XII и XIV получают соответственно цис-I, выход 55%, т. пл. 212—213° (из  $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ); цис-II, 40%, 147—148° (из гексана); цис-V, 25%, 205—206° (из  $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ). Нагреванием (8 час.) 0,0077 моля XI в 120 мл 95%-ного спирта с 9 г  $\text{Zn}$ -пыли и 15 мл 40%-ной  $\text{KOH}$  получают смесь цис-I (выход 50%) и транс-I, выход 20%, т. пл. 140—142° (из ацетона). Тем же способом из XIV получают смесь цис-V (выход 20%) и транс-V, выход 38%, т. пл. 263—264° (из *изо*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ). К 2,12 г  $\text{Mg}$ , 19 мл (*n*- $\text{C}_4\text{H}_9$ ) $_2\text{O}$  и 23 мл толуола прибавляют 2,02 г  $\text{I}_2$  ( $\text{N}_2$ , 15 мин.) и затем 0,00525 моля XII в 19 мл толуола (кипение 15 час.), причем получают цис-II, выход 14%. Тем же методом из XIII получают цис-III, выход 24%, т. пл. 200—201° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Цис-IV, т. пл. 231—232°. Взаимодействием *n*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{MgBr}$  (из 5,5 г  $\text{Mg}$  и 0,24 моля *n*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$ ,  $\text{I}_2$ ) в 80 мл эфира и 50 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$  с 0,079 моля VI (кипение 5 час.) получают транс-I, выход 44%; транс-I  $\cdot \text{C}_6\text{H}_6$ , т. пл. 103—104° (из бзл.), УФ-спектр:  $\lambda_{\text{макс}}$  14,82 м ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ); 4,4'-диметилбифенил, выход 4,5%, т. пл. 120—121°. Тем же методом получают из VI и  $\alpha$ -нафтилмагнийбромид транс-V, выход 64%. Взаимодействием (12 час.) 0,021 моля VI в 50 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$  с 2,4-( $\text{CH}_3$ ) $_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Li}$  [из 0,088 моля 2,4-( $\text{CH}_3$ ) $_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}$  и 0,2 г атома  $\text{Li}$  в 75 мл эфира] синтезируют транс-II, выход 0,7%, т. пл. 130—131°. Стереоизомерные VII, I, V и II изомеризуют нагреванием (15—30 мин. ~100°) с лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  соответственно до 9,10-дигидрофенантрона-9, т. пл. 147—149° (из сп.); 10,10-ди-(*n*-толил)-9,10-дигидрофенантрона-9, т. пл. 163—164,5° (из сп.), выход 90% из цис-I, 80% из транс-I; 10,10-ди-( $\alpha$ -нафтил)-9,10-дигидрофенантрона-9, т. пл. 286—287° (из сп.), выход 90% из цис-V, 35% из транс-V (ИК-спектры двух последних фенантронов очень близки); димерного продукта (судя по мол. весу, УФ-и ИК-спектру) с т. пл. 104—105°, выход 95% из цис-II, 90% из транс-II. Н. Волькену

**39493. Конформационный анализ. II. Скорости этерификации циклогексанолов. Илил, Лукач (Conformational analysis. II. Esterification rates of cyclohexanols. Eliel Ernest L., Lukach Carl A.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 22, 5986—5992 (англ.)**

С целью определения состава конформационного равновесия изучена этерификация циклогексанола (I) и его производных: цис- и транс-4-трет-бутил (II и III), цис- и транс-4-метил (IV и V), цис- и транс-3-метил (VI и VII), транс-2-метил (VIII), цис- и транс-4-фенил (IX и X), 3,3-диметил (XI) и 4,4-диметил (XII), а также бутанола-2 (XIII) и бензилметилкарбинола ( $\text{C}_4\text{H}_9\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$  (XIV) уксусным ангидридом (I, V, X, также изомасляным, а I, II, III — изомасляным и пропионовым ангидридами) в 15—20-кратном избытке  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  при 25°. Р-ция второго порядка (первого порядка в отношении каждого реагента). Для расчета константы конформационного равновесия *K* (отношение конц-ии молекул с экваториальными *Э* к конц-ии молекул с аксиальными гидроксилами) дана ф-ла  $K = (k_a - k) : (k - k_e)$ , где  $k$ ,  $k_a$  и  $k_e$  — константы скорости р-ции соединения и его аксиальной и *Э*-конформации соответственно. Для I  $K = 2,4$ , откуда разность свободных энергий конформационных изомеров  $\Delta F^\circ = -RT \ln K$  равна —0,5 ккал/моль. В качестве  $k_a$  и  $k_e$  для расчета взяты значения  $k$  соответственно для II и III, не имеющих конформационных изомеров вследствие устойчиво-

го 3-положения трет-бутильной группы; отсутствие полярного или стерич. воздействия заместителя через кольцо на скорость р-ции OH следует из близости значений  $k$  у I с XII и у IV с VII. Правильность результатов подтверждена совпадением для IV (хуже для V) эксперим. значения  $\Delta F^\circ$  и рассчитанного с использованием найденной величины  $\Delta F^\circ = -0,5$  ккал/моль для OH-группы и литературной величины  $\Delta F^\circ = -1,8$  ккал/моль для  $\text{CH}_3$ -группы. Совпадение  $k$  для III и IV свидетельствует о диэкваториальном расположении заместителей у VI, так как диаксильное расположение привело бы к сильному их взаимодействию и изменению реакционной способности OH. Энергия взаимодействия 1,3-диаксильных  $\text{CH}_3$ - и OH-групп, определенная из рассмотрения аксиальной конформации XI (для которого найдено  $\Delta F^\circ = -1,5$  ккал/моль в предположении  $k_a = 0$ , т. е. при отсутствии аксиальной конформации, как и в случае VI), составляет 2,15 ккал/моль. Скорость ацетилирования VIII превосходит  $k$  ( $=k_e$ ) для III, что осталось необъясненным. Использование изомасляного и пропионового ангидридов не привело к увеличению различия между величинами  $k_a$  и  $k_e$ . Конформационное равновесие для IX и X установить не удалось, так как вследствие влияния фенильной группы  $k$  для X превосходит  $k_e$ . XIV ацетируется в 2 раза быстрее XIII. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 43048. А. Дулов

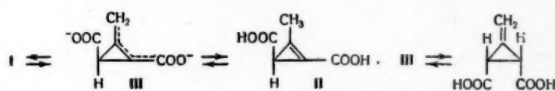
39494. Конформационный анализ. III. Эпимеризационное равновесие алкилциклогексанолов. Ил. Р. (Conformational analysis. III. Epimerization equilibria of alkylcyclohexanols. Eliel Ernest L., Ro Roland S.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 22, 5992—5994 (англ.)

Равновесие между *цис*- и *транс*-изомерами (являющееся равновесием эпимеризации по OH-группе) для 4-трет-бутил-(I), 4-метил-(II), 3-метил-(III), 2-метил-(IV) и 4-фенил-(V)-циклогексанолов при действии  $\text{Al}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_3$  в безводн.  $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$  при 89° за 96 час. изучено по ИК-спектрам и данным газовой хроматографии с хорошим согласием результатов обоих методов. Для I, у которого вследствие устойчивого 3-положения трет-бутильной группы *цис*-*транс*-изомерия совпадает с конформационной, найдено 79% *транс*- (экваториальной) и 21% *цис*- (аксиальной) формы, что соответствует разнице свободных энергий 0,96 ккал/моль. II, III, IV и V содержат соответственно 69, 23, > 94 и 70% *транс*-формы (состоящей из аксиальной и 3-конформаций). Приведены результаты определения содержания *цис*-*транс*-изомеров в I, II и III, полученных различными методами. Описаны улучшенные методы синтеза: I (*цис*) — каталитич. гидрированием с Pt-чернью в лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  при 20° 4-трет-бутилциклогексанона (с добавкой HCl-газа) или 4-трет-бутилфенола, и V (*цис* и *транс*) — каталитич. гидрированием  $n\text{-C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$  в  $\text{CH}_3\text{OH}$  с добавкой Na в присутствии Ni Ренея при 140—170° рассчитанным кол-вом  $\text{H}_2$ .

А. Дулов  
39495. Конформационный анализ. IV. Скорости бимолекулярного замещения циклогексильных эфиров *n*-толуолсульфокислоты и константы конформационного равновесия *n*-толуолсульфонатной группы. Ил. Р. (Conformational analysis. IV. Bimolecular displacement rates of cyclohexyl *p*-toluenesulfonates and the conformational equilibrium constant of the *p*-toluenesulfonate group. Eliel Ernest L., Ro Roland S.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 22, 5995—6000 (англ.)

С целью выяснения влияния конформации на скорость р-ции бимолекулярного замещения  $\text{S}_\text{N}2$  изучены р-ции циклогексильного (I), *цис*- и *транс*-4-трет-бутилциклогексильных (II и III), *цис*- и *транс*-4-метилциклогексильных (IV и V), *цис*- и *транс*-3-метилциклогексильных (VI и VII) и перв- и втор-бутиловых (VIII) эфиров *n*-толуолсульфокислоты с  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SNa}$  (IX) в 87%-ном  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  в течение 1—5 дней (для III 1 месяц) при 25° по схеме:  $\text{I} + \text{IX} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{SC}_6\text{H}_4 + \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$ . I за 5 дней прореагировал на 95%. Несмотря на большую нуклеофильность IX, замещение в случае I, II, IV и VII, имеющих частично или полностью аксиальную *n*-толуолсульфонатную группу (ТС), сопровождалось значительным отщеплением:  $\text{I} + \text{IX} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{10} + \text{C}_6\text{H}_5\text{SH} + \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$ , что доказано обнаружением по ИК-спектрам соответствующих непредельных соединений в продуктах р-ции для I, II (32% непредельных), а также для 2-октилового эфира *n*-толуолсульфокислоты (менее 6% непредельных), взятого вместо VIII для облегчения выделения олефина. Поэтому контроль за р-цией проводился параллельно йодометрически (на замещение) и ацидиметрически (на замещение + отщепление). При р-ции II образуется *цис*-форма тиоэфира, при р-ции III — *транс*-форма, конфигурации которых установлены по поведению при эпимеризации с помощью  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  сульфонов, полученных окислением тиоэфиров (*транс*-изомер должен быть более устойчив). Образование обращенных эфиров подтверждает, по стереохим. правилу для  $\text{S}_\text{N}2$  р-ций, второй порядок кинетики. Не согласуется с  $\text{S}_\text{N}2$  механизмом наблюдавшееся ускорение р-ции при разбавлении водой. Соотношение констант скоростей замещения эфиров с экваториальной, аксиальной и ациклич. ТС равно 1 : 19 : 80. Большую реакционную способность аксиальной формы по сравнению с экваториальной авторы объясняют энергетич. различием изомеров и неравенством стерич. требований ТС и тиофенолятной группы в переходном состоянии. Константы конформационного равновесия  $K$  рассчитаны по способу, описанному ранее (см. РЖХим, 1958, 39493), отдельно из скоростей замещения и отщепления. За  $k_a$  и  $k_e$  приняты, по аналогии с 4-трет-бутилциклогексанолом,  $k$  для II и III соответственно. Для I  $K = 3,2$  (77% экваториальной и 23% аксиальной ТС) и  $\Delta F^\circ = -0,7$  ккал/моль (в отличие от 1,7 ккал/моль по результатам Уинстейна и Холлеса (РЖХим, 1957, 40988)) при хорошем совпадении данных для замещения и отщепления. Правильность полученных значений подтверждена совпадением в случае V и VII эксперим. величин  $\Delta F^\circ$  и рассчитанных с использованием для ТС найденного значения  $-0,7$  ккал/моль. Для IV в этом случае получены большие расхождения. Близость  $K$  для V и VI свидетельствует о полностью экваториальном расположении заместителей в VI.

А. Дулов  
39496. *Цис*-изомер кислоты Фейста. Этлинггер, Кеннеди (The *cis*-isomer of Feist's acid. Ettlinger Martin G., Kennedy Flynt), Chemistry and Industry, 1957, № 26, 891 (англ.)  
Показано, что к-та Фейста — *транс*-3-метиленициклопропанкарбонвая-1,2 к-та (I) при нагревании с 0,25 н. NaOD (100°) обменивается за 2 часа ~ 50%  $\alpha$ -атомов H на D. В 2,5 н. NaOD за 6 час. при 110—120° обменивается также ~ 50%  $\gamma$ -атомов D (в метиленовой группе). Авторы считают, что полученные данные указывают на равновесие I с циклопропановым производным (II) через промежуточное образование аниона (III). Из I при кипячении с  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  и 0,1%-ной  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (15 мин.) получен ангидрид *цис*-3-метиленициклопропанкарбонвой-1,2 к-ты (IV), т. кип. 95—



водным (II) через промежуточное образование аниона (III). Из I при кипячении с  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  и 0,1%-ной  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (15 мин.) получен ангидрид *цис*-3-метиленициклопропанкарбонвой-1,2 к-ты (IV), т. кип. 95—



98°/3,5 мм, т. пл. 24,5—23°; его аниловая к-та, т. пл. 139—139,5°; анил, т. пл. 123,5—124°. Гидратацией IV синтезирована изомерная I *цис*-3-метиленициклопропандикарбоновая-1,2 к-та (V), т. пл. 120,5—121,5°. Получение V подтверждает *транс*-строение I. Гидрирование V с Pt в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  дает *цис*-3-метиленициклопропандикарбоновую-1, *цис*-2 к-ту. V при кипячении с 0,025 н. NaOH приблизительно на 50% изомеризуется в I; в 0,25 н. NaOD образует 85% I, содержащего на 1/4 D в  $\alpha$ -положениях.

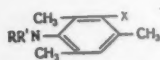
М. Вольпин  
39497. Изучение поворотных изомеров *d,l*-1,2-дигалогидропропанов. Накамура (Nakamura Kiyoshi), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 8, 1158—1164 (японск.).

На основании исследования ИК-спектров *d,l*-1,2-дихлор- и *d,l*-1,2-дибромпропанов (I и II) сделан вывод о том, что эти в-ва представлены теми же конформационными изомерами (*t, g, g'*), что и 1,2-дихлор- и 1,2-дибромэтаны. Соотношение этих поворотных изомеров зависит от т-ры. Приведены кривые ИК-спектров I и II при различных т-рах, спектры этих в-в в *n*-гексане, циклогексане,  $\text{CS}_2$ , ацетонитриле и фуране, спектры II в твердом и жидком состоянии.

Н. Швецов

39498. Затрудненное вращение в арилинах. XX. Влияние метазамещения на оптическую стабильность некоторых *N*-бензолсульфонил-*N*-карбоксиметилмезидинов. Адамс, Гортатовский (Restricted rotation in aryl amines. XX. Effect of meta substitution on the optical stability of some *N*-benzenesulfonyl-*N*-carboxymethylmesidines. Adams R. G. Gortatowski Melvin J.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 20, 5525—5528 (англ.).

Изучение рацемизации оптически активных *N*-бензолсульфонил-*N*-карбоксиметилмезидинов (Ia—d) показало, что периоды полураспада (при 118° в диметилформамиде) равны соответственно 1,5, 6,1, 6,7, 6,3 и 6,1 часа. Значительное различие между Ia и остальными не может быть целиком отнесено только за счет индуктивного эффекта. Из динитромезитилена восстановлением  $\text{Na}_2\text{S}_x$  получен 3-нитромезидин (IIa), из которого по Зандмейеру получены 3-хлор-1-нитромезитилен (при восстановлении  $\text{N}_2\text{H}_4$  и скелетным Ni (РЖХим, 1954, 25226) дает IIб, т. кип. 159—160°/30 мм,  $n_D^{20}$  1,5740) и 3-йод-1-нитромезитилен, из которого аналогично получен IIг, т. пл. 35—36° (из петр. эф.). IIв получен по методу, описанному ранее (Adams, Dankert, J. Amer. Chem. Soc., 1940, 62, 2191). Для получения III к р-ру 0,24 моля  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl}$  в 120 мл  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$  прибавляли р-р 0,23 моля II в 180 мл  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ , после окончания р-ции смесь выливали в 1 л 6 н. HCl, осадок перекристаллизовывали из спирта. Ниже приводятся время прибавления II в часах, т-ра р-ции в °C,



I R =  $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2$ , R' =  $\text{CH}_2\text{COOH}$ ; II R = R' = H;  
III R =  $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2$ , R' = H; IV R =  $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2$ ,  
R' =  $\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ ; а X =  $\text{NO}_2$ , б X = Cl,  
в X = Br, г X = J, д X =  $\text{NH}_2$ , е X = F

время р-ции после прибавления в часах, выход в % и т. пл. III в °C: IIIa, 3, 116, 2, 82, 159—161; б, 0,5, 60, 0,5, 89, 163—164; в, 0,5, 25, 0,5, 80, 181—182; г, 0,5, 25, 4, 77, 194—195; е, 2, 25, 4,5, 88, 142—143. Для получения I смесь 0,40 моля  $\text{CH}_3\text{ONa}$ , 400 мл абс.  $\text{CH}_3\text{OH}$ , 0,20 моля III, 0,40 моля  $\text{CH}_2\text{BrCOOCH}_3$  кипятили 22 часа, выливали в воду, получили IV [приведены т. пл. в °C (из  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ): IVa, 160—161; г, 120—121; д, 133—134 (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ); е, 82,5—83,5. IV омыляли кипячением 2—6 час. в смеси  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 10%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (от 1:1 до 2:1), выход I 64—87% [приведены т. пл. I в °C (из  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ): Ia, 224—225; б, 211—212; в, 216—217,5; г, 215—216; е, 188—189. Расщепление на анти-

поды проводилось цинхином в этилацетате (Iб, Ig—в смеси этилацетата и  $\text{CH}_3\text{OH}$ , 11:1 и 7:1) (+)-Id получен из (+)-Ia восстановлением гидро-сульфитом. Iе расщепить не удалось. Сообщение XIX см. РЖХим, 1957, 60442.

В. Потапов

39499. Гидрогенолиз. IX. Гидрогенолиз оптически активных веществ. 2. Каталитический гидрогенолиз тиоэфиров. Имаидзуми (Imaizumi Shin), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 9, 1396—1399 (японск.).

При гидрогенолизе этиловых эфиров D-(+)- $\alpha$ -фенил- $\alpha$ -этилмеркаптопропионовой (I) и D-(—)- $\alpha$ -фенил- $\alpha$ -фенилмеркаптопропионовой к-ты (II) над скелетным Ni имеет место рацемизация и получают этиловый эфир оптически недействительной  $\alpha$ -фенилпропионовой к-ты (III). В тех же условиях при гидрогенолизе  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$  получается  $\text{C}_2\text{H}_6$  и NiS; из  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$  получается  $\text{C}_6\text{H}_6$  и NiS. Обсуждаются возможные радикальный и ионный механизмы р-ции. К р-ру 3,8 г  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$  и 3,4 г KOH в 50 мл безводн. спирта добавляли 12 г этилового эфира L-(+)- $\alpha$ -фенил- $\alpha$ -хлорпропионовой к-ты (IV) (РЖХим, 1957, 57402) и кипятят 2 часа, получают 8,6 г I, т. кип. 117—118°/2 мм,  $[\alpha]_D^{20} +4,11^\circ$  (без р-рителя),  $d_4^{20}$  1,065. Из 8,5 г IV после 1,5 часа кипячения с р-ром 1 г Na и 5 г  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$  в 50 мл спирта получают 8,7 г II, т. кип. 165—168°/1 мм,  $[\alpha]_D^{20} -30,94^\circ$  (без р-рителя),  $[\alpha]_D^{20} -31,28^\circ$  (с 7,5; эф.). Нагревают 3,8 г I в 50 мл спирта с 20 г Ni при 50°, получают III и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ . Аналогично проводят гидрогенолиз II. Сообщение VIII см. РЖХим, 1958, 28964.

Н. Швецов

39500. Стереоспецифический синтез *цис*- и *транс*-1,2-дихлор-2-арилмеркаптоэтиленов. Монтанари, Негрини (La sintesi stereospecifica dei *cis* e *trans* 1,2-dicloro-2-arilmercapto-etileni. Montanari F., Negrini A.), Boll. scient. Fac. chim. industr. Bologna, 1957, 15, № 1, 27—30 (итал.).

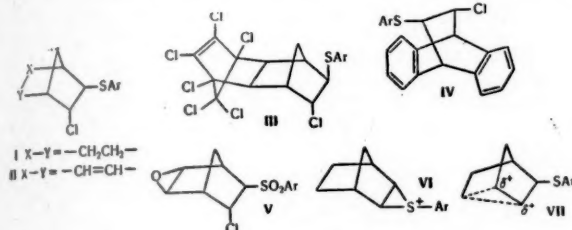
Подтвержден предложенный ранее (РЖХим, 1957, 26638) механизм получения *цис*-1,2-дихлор-2-арилмеркаптоэтиленов (I) при взаимодействии трихлорэтилена с  $\text{ArSH}$  в присутствии  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  через промежуточное образование дихлорацетиленов (II). При *транс*-присоединении  $\text{ArSH}$  к II ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ , спирт, эфир) получают I с примесью *цис*-1,2-дихлор-2-этоксизетиленов (т. кип. 123—124°/760 мм,  $n_D^{20}$  1,4540). *Транс*-изомер I (III) получен при *транс*-присоединении  $\text{ArSH}$  к монохлорацетилену. Конфигурация I и III подтверждена тем, что III с атомами H и Cl в *транс*-положении отщепляет HCl значительно легче, чем I. I и III окисляются в соответствующие сульфоны с сохранением конфигурации. Конфигурация сохраняется также при нуклеофильном замещении атома Cl в положении I в сульфонах на  $\text{ArS}$ -группу ( $\text{ArSH}$ ,  $\text{NaHCO}_3$ , спирт) с получением тиосульфонов или на  $\text{ArSO}_2$ -группу с получением дисульфонов; последние получают также при окислении тиосульфонов. Тиосульфоны ряда I легко дехлорируются Zn в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  с образованием *цис*- $\text{ArSO}_2\text{CH}=\text{CHSAr}$ . Дисульфоны ряда I при действии  $\text{HNO}_2$  в спирт.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  изомеризуются в дисульфоны ряда III. Для соединений ряда  $\text{ArSCCl}=\text{CHCl}$  ниже приведены Ar, конфигурация, т. кип. в °C/мм,  $n_D^{20}$ :  $\text{C}_6\text{H}_5$ , *цис*, 133/17, 1,6072;  $\text{C}_6\text{H}_5$ , *транс*, 140—142/23, 1,5922;  $o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ , *цис*, 141—142/16, 1,5994;  $o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ , *транс*, 141—143/15, 1,5930;  $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ , *цис*, 146/15, 1,5976;  $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ , *транс*, 142—144/15, 1,5859. Для  $\text{ArSO}_2\text{CCl}=\text{CHCl}$  приведены Ar, конфигурация, т. пл. в °C (р-ритель):  $\text{C}_6\text{H}_5$ , *цис*, 70—72 (лигр.);  $\text{C}_6\text{H}_5$ , *транс*, 60—61 (петр. эф.);  $o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ , *цис*, 52—53 (петр. эф.);  $o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ , *транс*, 77—78 (сп.);  $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ , *цис*, 79—80 (лигр.);  $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ , *транс*, 67—68 (петр. эф.). Для  $\text{RC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{CCl}=\text{CHX}$  приведены R, X, конфигурация, т. пл. в °C (из сп.): H, S, *цис*, 96—98; H, S, *транс*,

86—87 (лигр.); *o*-CH<sub>3</sub>, S, *цис*, 90—91; *o*-CH<sub>3</sub>, S, *транс*, 124—125; *n*-CH<sub>3</sub>, S, *цис*, 97—98; *n*-CH<sub>3</sub>, S, *транс*, 125—126; H, SO<sub>2</sub>, *цис*, 136—137; H, SO<sub>2</sub>, *транс*, 132—133; *o*-CH<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, *цис*, 111—112; *o*-CH<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, *транс*, 125—126; *n*-CH<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, *цис*, 128—129; *n*-CH<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, *транс*, 158—159.

В. Беликов

39501. Мостиковые полициклические соединения. III. Присоединение *p*-толуолсульфенилхлорида к норборнену, норборнадиену, алдрину и 9,10-дигидро-9,10-этноантрацену. Кристалл, Арганбрайт, Бринделл, Хейц (Bridged polycyclic compounds. III. Addition of *p*-toluenesulfonyl chloride to norbornene, norbornadiene, aldrin and 9,10-dihydro-9,10-ethnoanthracene. Cristol Stanley J., Arganbright Robert P., Brindell Gordon D., Heitz Roger M.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 22, 6035—6039 (англ.)

Показано, что норборнен, норборнадиен, *эндо-экзо*-1,2,3,4,10,10-гексахлор-1,4,4а,5,8,8а-гексагидро-1,4,5,8-диметаноафталин (инсектицид «алдрин») и 9,10-дигидро-9,10-этноантрацен присоединяют *p*-толуолсульфенилхлорид по двойной связи с вступлением *n*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Cl в *транс*-положение и без перегруппировок, образуя соответственно *эндо-3*-хлор-*экзо*-2-норборнил-*n*-толилизтиоэфир (I), выход в присутствии пиридина 85%, т. кип. 148—150°/1,3 мм, *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5805, *d*<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,554; и *эндо-3*-хлор-*экзо*-5-норборнен-2-ил-*n*-толилизтиоэфир



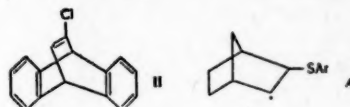
(II), выход 77%, т. кип. 127—129°/0,3 мм; (III), выход 89%, т. пл. 128,8—129,6° (из ацетона); (IV), выход 77%, т. пл. 193—196° (из ацетона). При действии H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в лед. CH<sub>3</sub>COOH I—IV окисляются в соответствующие сульфоны (Ia—Iva) (вместо группы SAг группа SO<sub>2</sub>Ar), для которых ниже перечисляются выход в % и т. пл. в °C: Ia, 98,5, 115—117 (из CH<sub>3</sub>OH); IIa, 60, 94 (из сп.), кроме того образуется 30% окиси (V) (т. пл. 157—158° (из сп.); при гидролизе над Pd/C IIa дает Ia); IIIa, 90, 267—268 (из CH<sub>3</sub>COOH); IVa, 71, 160,5—161 (из сп.). Полученные результаты и отсутствие перегруппировки Вагнера—Меервейна при р-ции свидетельствуют по мнению авторов о том, что присоединение ArSCl идет через сульфониевый промежуточный продукт (VI), который в этом случае энергетически предпочтителен по сравнению с карбониевым катионом (VII). Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 31559.

В. Потапов

39502. Мостиковые полициклические соединения. IV. Стереохимия свободно-радикального присоединения *n*-тиокрезоло к бицикло-[2,2,1]гептену и бицикло-[2,2,2]октену. Кристалл, Арганбрайт (Bridged polycyclic compounds. IV. The stereochemistry of the free radical addition of *p*-thiocresol to a bicyclo 2,2,1 heptene and a bicyclo[2,2,2]octene. Cristol Stanley J., Arganbright Robert P.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 22, 6039—6041 (англ.)

Присоединение *n*-тиокрезоло (I) к *эндо-экзо*-1,2,3,4,6,10,10-гептахлор-1,4,4а,5,8,8а-гексагидро-1,4,5,8-диметаноафталину («6-хлоралдрин») приводит к в-ву (выход 85%, т. пл. 129—130°), идентичному с продуктом присоединения ArSCl к алдрину (в-во III в пред. реф.): следовательно имеет место *цис*-присоединение.

При взаимодействии I с 11-хлор-9,10-дигидроэтноантраценом (II) образуются 67—86% продукта *цис*- и 14—33% продукта *транс*-присоединения (ArS- и Cl-соответственно занимают *цис*- и *транс*-положения).

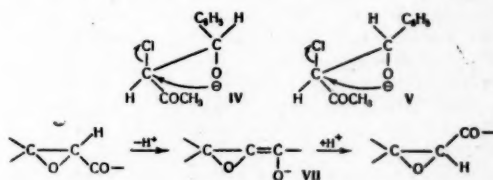


Это подтверждает, что промежуточной стадией р-ции свободно-радикального присоединения является «классич.» радикал (A), как это предполагалось уже ранее (ср. РЖХим, 1955, 31559), а не радикал с серой в трехчленном цикле.

В. Потапов

39503. Стерические особенности конденсации, катализируемой основаниями. Реакция Дарзана. Курорт, Керк (Steric considerations in base catalyzed condensation; the Darzens reaction. Kwart Harold, Kirk Lewis G.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 2, 116—120 (англ.)

Показано, что бензальдегид (I) взаимодействует с хлорацетоном (II) в присутствии NaOCH<sub>3</sub> в р-ре CH<sub>3</sub>OH с образованием исключительно *транс*-окиси бензальацетона (III). *Транс*-конфигурация III доказывалась восстановлением (NaBH<sub>4</sub> в абс. CH<sub>3</sub>OH) в эпокси спирт, который по ИК-спектру и т-ре плавления α-нафтилуретана (240—241°) оказался идентичным эпокси спирту, образуемому при взаимодействии C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO<sub>2</sub>H [в (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O] с *транс*-4-фенил-3-бутен-2-олом, полученным в свою очередь восстановлением (LiAlH<sub>4</sub>) бензальацетона, *транс*-конфигурация которого была установлена ранее (Linstead R. P. и др., J. Chem. Soc., 1933, 557). Лучший выход III (74%) получается, если в атмосфере N<sub>2</sub> прибавляют при перемешивании 1,6 моля CH<sub>3</sub>ONa в 30 мл CH<sub>3</sub>OH к р-ру 1 моля I и 1,6 моля II при 0°, перемешивают 6 час. при 0° и еще 3 часа при 25°; III, т. пл. 56°. Изменение условий проведения конденсации (т-ры, мол. отношений и катализатора) не оказывает влияния на строение и конфигурацию продукта р-ции. Авторы считают, что однозначное течение р-ции, приводящее к образованию III, может быть объяснено тем, что из двух возможных промежуточных продуктов р-ции (IV) и (V) в действительности образуется только анион IV, в дальнейшем превращающийся (с обращением конфигурации у атома углерода, первоначально связанного с атомом Cl) в *транс*-окиси III. Невозмож-



ность образования аниона V и, следовательно, *цис*-окиси бензальацетона (VI), объясняется стерич. затруднениями, возникающими при образовании связи между двумя тетраэдрич. атомами углерода. Рассмотрен возможный механизм образования *цис*-окисей в процессе р-ции Дарзана (РД). Показано, что *цис*- и *транс*-окиси о-нитробензальацетона не изомеризуются друг в друга под действием спирт. р-ра LiCl. Авторы считают, что образование *цис*-окисей в РД возможно лишь в результате изомеризации (под действием оснований) первоначально образующихся *транс*-окисей. Такая изомеризация включает промежуточное образование енолят-анионов типа (VII).



Однако, большая термодинамич. стабильность транс-окисей по сравнению с *цис*-ограничивает возможность образования *цис*-окисей в РД. С. Витт

**39504. Стереохимия реакций отщепления от производных галогидридов под влиянием металлов.** Хаус Ро (The stereochemistry of elimination reactions involving halohydrin derivatives and metals. House Herbert O. Ro Rolland S.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 1, 182—187 (англ.)

При кипячении с Zn в водн. спирте *эритро*-(I) и *трео*-2,3-дибромбутан (II) переходят соответственно в *транс*- и *цис*-бутены, тогда как диастереоизомерные 2-ацетокси-3-бромбутаны (III), 2-бром-3-метоксибутаны (IV), 4-бром-5-метоксибутаны (V) и 1-бром-1,2-дифенил-2-метоксибутаны (VI) реагируют неизбирательно, образуя почти идентичные по составу смеси *цис*- и *транс*-олефинов. Указаны исходные соединения, время р-ции в часах, выход смеси олефинов (СМО) в %, содержание *транс*- и *цис*-олефина в СМО в %: *эритро*-IV, 4, 74, 50, 50; *трео*-IV, 3, 70, 45, 55; *эритро*-V, 6, 70, 44, 56; *трео*-V, 6, 71, 45, 55; *эритро*-VI, 90, 53, 100, —; *трео*-VI, 47, 51, 100, —; *эритро*-III, 3, 99, 55, 45; *трео*-III, 3, 82, 52, 48; I, 0,8, 75, 96, 4; II, 0,75, 89, 4, 96. Аналогичные результаты получены при кипячении *эритро*- и *трео*-формы IV и V с Na в тетрагидрофуране, однако, в этом случае образуются смеси олефинов, в которых преобладают *транс*-изомеры. Поскольку *эритро*-V, *трео*-V, *эритро*-III, а также стереоизомерные бутены и *цис*-стильбен в условиях р-ции не изомеризуются, отсутствие стереоспецифичности объясняется образованием металлорганич. производного RCH(MeBr)CHXR, переходящего в олефин либо непосредственно, либо через промежуточный карбанион. Радикальный механизм, который также привел бы к неизбирательному отщеплению, отвергается авторами на основании литературных аналогий. Стереоспецифич. *транс*-отщепление в случае I и II является результатом одновременного отщепления двух атомов брома при нуклеофильной атаке атомов Zn, а отсутствие стереоспецифичности при р-ции производных бромгидридов объясняется тем, что отрыв  $\text{CH}_3\text{O}$ - и  $\text{CH}_2\text{COO}$ -группы осуществляется труднее, чем отрыв атома Br. В случае VI дополнительным фактором, препятствующим одновременному *транс*-отщеплению Br- и  $\text{CH}_3\text{O}$ -группы, является делокализация отрицательного заряда после отрыва Br. Преобладающее образование *транс*-олефина при р-ции с Na и преобладание *цис*-изомера при проведении р-ции IV и V с Na авторы объясняют тем, что р-ция с Na проходит через карбанион, тогда как при р-ции с Zn карбанион не образуется, а происходит отщепление  $\text{ZnBr}(\text{OCH}_3)$  от металлорганич. производного. I, II и диастереоизомерные III и IV синтезированы ранее описанными методами. Чистота стереоизомеров подтверждена ИК-спектрами и данными газовой хроматографии. Смесь 22,4 г *транс*-октена-4 и 35,6 г N-бромсукцинимиды (VII) в 128 г  $\text{CH}_3\text{OH}$ , содержащего 4 капли  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , перемешивают 30 мин. при 0—5°, выделяют *эритро*-V, выход 71%, т. кип. 50—50,5°/1 мм,  $n_D^{25}$  1,4542. Аналогично 22,4 г *цис*-октена-4 дают *трео*-V, выход 78%, т. кип. 47°/0,8 мм,  $n_D^{27}$  1,4518. P-р 1,8 г *цис*-стильбена, 3,56 г VII, 1 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 10 мл ацетона в 100 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  выдерживают 2,5 часа и выделяют *трео*-VI, выход 69%, т. пл. 85,6—87,5° (из петр. эф.). Аналогично 1,8 г *транс*-стильбена дают *эритро*-VI, выход 72%, т. пл. 117—118°.

**39505. Циклы средних размеров. IX. Стерические препятствия мезомерии в 1,2-бензоциклен-1-онах-3.** Хейсен, Уги, Рауэнбуш, Фосснус, Эртель (Mittlere Ringe. IX. Weiteres zur sterischen Mesomeriehemmung in 1,2-Benzo-cyclen-(1)-onen-(3). Huisgen Rolf, Ugi Ivar, Rauenbusch

Erich, Vossius Volker, Oertel Harald), Chem. Ber., 1957, 90, № 9, 1946—1958 (нем.)

Интрамолекулярное ацилирование по Фриделю-Крафту разведенных р-ров хлорангидридов  $\omega$ -фенилжирных к-т в  $\text{CS}_2$  в присутствии  $\text{AlBr}_3$  приводит к образованию 1,2-бензоциклен-1-онов-3 с 9 и 10 атомами C в кольце. Между тем с  $\text{AlCl}_3$  не удается получить кольца с числом звеньев  $> 8$ . УФ-спектр поглощения 1,2-бензоциклононен-1-она-3 (I) показывает, что по сравнению с 1,2-бензоциклооктен-1-оном-3 (II) и 1,2-бензоциклодецен-1-оном-3 (III) карбонильная группа еще сильнее выведена из копланарности с ароматич. кольцом; наблюдается, кроме того, понижение коэф. экстинкции  $\epsilon$  при 240—250 м. Считая, что сила колебания пропорциональна энергии связи, которая уменьшается при стерич. препятствиях мезомерии с  $\text{Cos}^2\theta$  угла кручения (угол между плоскостями облаков  $\pi$ -электронов), авторы вычислили, что угол  $\theta$  для III, II и I равен 29, 37, 44° соответственно. Идентичность спектров поглощения оксимов I и II указывает на полное отсутствие сопряжения в обоих случаях между двойной  $\pi$ -связью и кольцом. УФ-поглощение 7,7-парациклофандиона-1,14 (IV) совпадает с двойным поглощением *n*-метилацетофенона. Образование IV происходит путем двойного интер- и интрамолекулярного ацилирования. Спектр поглощения диоксима IV также указывает на отсутствие стерич. препятствий, таким образом 22-членное кольцо дает возможность копланарности карбонила с ядром. 4-метильная группа в 4'-метил-1,2-бензоциклооктен-1-оне-3 (V) вызывает лишь незначительные изменения в спектре поглощения II. Метильная группа в пара-положении к CO-группе в 5'-метил-1,2-бензоциклооктен-1-оне-3 (VI) обуславливает батохромный и гиперхромный сдвиги, как следствие гиперконъюгации. Наличие 6'-метильной группы в 6'-метил-1,2-бензоциклооктен-1-оне-3 (VII) вызывает незначительный гипсохромный и большой гипсохромный сдвиг, видимо, за счет пространственного заполнения и свободного вращения метильной группы. Те же явления наблюдаются при наличии *гем*-диметильной группы в 6-положении в II; полоса поглощения, характерная для системы сопряженных  $\pi$ -связей, переходит в плечо,  $\theta$  достигает 72°. Наличие 5,5-*гем*-диметильной группы в III несколько увеличивает  $\epsilon$ . 5,5-*гем*-диметильная группа в оксime III вызывает гипсохромный сдвиг за счет сильного скручивания в кольце. Спектры поглощения оксимов II и 6,6-диметил-1,2-бензоциклооктен-1-она-3 (VIII) полностью идентичны, полоса поглощения, соответствующая сопряженным  $\pi$ -электронным связям, отсутствует, что указывает на небольшую энергию сопряжения при взаимодействии двойной C—N-связи с кольцом. 3-Фенилпропилбромид переводит через соединение Гриньяра в кадмийорганич. соединения и обрабатывают в  $\text{C}_6\text{H}_6$  хлорангидридом моноэтилового эфира янтарной к-ты, получают кетоэфир, который омыляют водн. р-ром NaOH в  $\text{CH}_3\text{OH}$  в 7-фенил-4-оксогептановую к-ту, т. пл. 77—78°. 5-Фенил-*n*-амилбромид переводит в  $\omega$ -фениллантовую к-ту (IX), т. кип. 135—145°/0,05 мм, т. пл. 23—24° (из петр. эф.). Хлорангидрид IX в  $\text{CS}_2$  обрабатывают  $\text{AlBr}_3$  (100 час.), получают I, т. кип. 100—105°/0,1 мм; семикарбазон т. пл. 204—205° (из сп.); оксим, т. пл. 143—145° (из петр. эф.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 151—151,5° (из циклогексана). Остаток после циклизации I дает IV, т. кип. 200—210°/0,05 мм, т. пл. 145,5—146° (из сп.); диоксим, т. пл. 256—256,5° (разл.).  $\beta$ -Фенилэтилбромид переводит в кадмийорганич. соединения и обрабатывают хлорангидридом этилового эфира адипиновой к-ты, получают этиловый эфир 8-фенил-6-оксооктановой к-ты (X), выход 83%, т. кип. 133—137°/0,04 мм. X восстановле-

нием по Вольфу — Кижнеру превращают в  $\omega$ -фенил-наприловую к-ту (XI), т. кип. 135—138°/0,08 мм, т. пл. 27—28°. XI с  $\text{PCl}_5$  превращают в хлорангидрид, последний так же, как и I, превращают в 1,2-бензоциклопентен-1-он-3, т. кип. 150—160°/11 мм; изоксим, т. пл. 180—181° (из циклогексана и  $\text{CH}_3\text{OH}$ ).  $\alpha$ -Бром-толуол с магнием в эфирном р-ре и хлористым кадмием переводят в кадмийорганич. соединение, затем обрабатывают хлорангидридом этилового эфира адипиновой к-ты (XII), получают  $\delta$ -( $\alpha$ -толуил)-валериановую к-ту (XIII), т. пл. 44,5—45° (из циклогексана). XIII с 80%-ным гидразингидратом и диэтиленгликолем (135°, 12 час.) превращают в  $\epsilon$ -( $\alpha$ -толуил)-капроновую к-ту (XIV), выход 70%, т. пл. 36—37°; хлорангидрид, т. кип. 163—164,5°/11 мм. Хлорангидрид XIV с  $\text{AlCl}_3$  в  $\text{CS}_2$  замыкают в VII, выход 71%, т. кип. 159—160°/11 мм; семикарбазон, т. пл. 192,5—194° (из сл.); фенилсемикарбазон, т. пл. 210—211,5° (из сл.); оксим, т. пл. 129—130,5° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ); изоксим, т. пл. 140—141°; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 168,5—169° (из уксусноэтилового эф. сл.). 6'-метил-1,2-бензоциклооктенол-3 получают из VII и  $\text{LiAlH}_4$ , выход 100%, т. пл. 78—79°.  $m$ -Бромтолуол с хлористым кадмием и XII дает  $\delta$ -( $m$ -толуил)-валериановую к-ту (XV), выход 50%, т. кип. 193—196°/0,6 мм, т. пл. 79—80° (из циклогексана). Восстановление XV по Вольфу — Кижнеру в диэтиленгликоле приводит к  $\epsilon$ -( $m$ -толуил)- $n$ -капроновой к-те (XVI), выход 90%, т. кип. 144—148°/0,8 мм, т. пл. 27,5—28,5°; хлорангидрид, выход 85%, т. кип. 118—122°/0,6 мм. Циклизация хлорангидрида XVI протекает аналогично XIV, получают VI, выход 82%, т. кип. 156—161°/12 мм; семикарбазон, т. пл. 169—170° (из бзл.); оксим, т. пл. 129,5—130,0° (из петр. эф.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 88—89° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Восстановление по Вольфу — Кижнеру  $\beta,\beta$ -диметил- $\gamma$ -бензоилмасляной к-ты дает  $\beta,\beta$ -диметил- $\delta$ -фенилвалериановую к-ту (XVII), выход 64%, т. кип. 147—149°/0,8 мм; хлорангидрид XVII, выход 92%, т. кип. 90—92°/0,2 мм. Циклизация хлорангидрида XVII дает 5,5-диметил-1,2-бензоциклопентен-1-он-3, выход 86%, т. кип. 147—150°/12 мм, т. пл. 54,5—55°; семикарбазон, т. пл. 147—148° (из циклогексана) и 194,5—195,5° (из бзл.) (геометрич. изомеры); оксим, т. пл. 118—119° (из петр. эф.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 218—219° (из бзл.) и 157—158° (из циклогексана) (геометрич. изомеры). Метилловый эфир  $\beta,\beta$ -диметил- $\delta$ -фенилвалериановой к-ты восстанавливают  $\text{LiAlH}_4$  в 3,3-диметил-5-фенилпентанол-1 (XVIII), выход 94%, т. кип. 127—129°/0,6 мм. XVIII с 48%-ным р-ром  $\text{HBr}$  и фосфором переводят в бромид, затем с  $\text{KCN}$  в нитрил, после чего омыляют в  $\gamma,\gamma$ -диметил- $\epsilon$ -фенилкапроновую к-ту (XIX), выход 70%, т. кип. 152—153°/0,5 мм; хлорангидрид, т. кип. 160—163°/12 мм. Циклизацией хлорангидрида XIX получают VIII, выход 75%, т. кип. 150—153°/12 мм; семикарбазон, т. пл. 190—190,5° (разл. из бзл.-петр. эф.); оксим, т. пл. 92—93°; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 184° (из циклогексана).

Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 74441.

В. Якерсон

39506. Сульфонильная группа и ее влияние в сульфоксидолах и сульфонах. Стратинг (De sulfonylgroep en haar effect in sulfozuren en sulfonen. Strating J.), Chem. weekbl., 1958, 54, № 1, 1—7. Discuss., 7 (гол.). Обзорный доклад. Библ. 64 назв.

М. В.

39507. Амины. IV. Основность тетраметилированных 1,2-этиандиаминов. Спайалтер, Мошир (Amines. IV. The base strengths of tetramethylated 1,2-ethanediamines. Spialter Leonard, Moshier Ross W.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 22, 5955—5957 (англ.).

Основность  $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$  (I) и  $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$  (II) определена потенциометрич. титрованием их перхлоратов. II показывает отклонение от правила (Rometsch R. и др., Helv. chim. Acta, 1951, 34, 1611), по которому разность отрицательных логарифмов констант последовательных диссоциаций полиаминов ( $\text{p}K_{a_2} - \text{p}K_{a_1} = \Delta\text{p}K_a$ ) определяется только длиной углеводородной цепи между аминогруппами. Увеличение  $\Delta\text{p}K_a$  для II (4,1 вместо 3,1 для I) объяснено индуктивным ( $-J$ ) эффектом метильной группы, вызывающем увеличение  $\text{p}K_{a_2}$ , и электростатич. эффектом падения эффективной внутренней диэлектрич. постоянной для II по сравнению с I вследствие увеличения мол. объема (рассчитанным на основании мол. моделей Кирквуда — Вестхаймера), что вызывает уменьшение  $\text{p}K_{a_1}$ . Стерич. эффекты не оказывают заметного влияния. Сообщение III см. РЖХим, 1958, 14356. А. Дулов

39508. Внутрикислотные соединения металлов с азофенолами. IV. Диссоциация фенилазо- $n$ -крезолов и замещенных фенилазорезорцина. Канэнива (Kaneniwa Nobuyoshi), Якугаку дзасси. J. Pharmac. Soc. Japan, 1957, 77, № 6, 655—659 (японск.; рез. англ.).

По данным УФ-спектров р-ров замещ. фенилазо- $n$ -крезолов  $2\text{-OH-4-CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{R}$  (I) при pH 5,6 и 8,5—11,5, а также замещ. фенилазорезорцина  $2,4\text{-(OH)}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{R}$  (II) при pH 3,4, 9,97 и 12—14 определены константы диссоциации этих в-в и изучено влияние характера и положения заместителей на диссоциацию. У I,  $\text{R}=\text{OCH}_3$  и  $\text{R}=\text{CH}_3$ , диссоциация мета-изомера  $>$  пара  $>$  орто. У I,  $\text{R}=\text{Br}$  и  $\text{R}=\text{NO}_2$ , соответственно пара  $>$  мета  $>$  орто. Для I с заместителем в пара-положении  $\text{NO}_2 > \text{Br} > \text{H} > \text{CH}_3 > \text{OCH}_3$ , в мета-положении  $\text{NO}_2 > \text{Br} > \text{H} > \text{OCH}_3 > \text{CH}_3$ , а в орто  $\text{NO}_2 > \text{H} > \text{Br} > \text{CH}_3 > \text{OCH}_3$ . У II,  $\text{R}=\text{CH}_3$ ,  $\text{R}=\text{OCH}_3$  и  $\text{R}=\text{Br}$ , диссоциация первой OH-группы орто-изомеров  $>$  мета  $>$  пара, а второй соответственно пара  $>$  мета  $>$  орто. У II,  $\text{R}=\text{NO}_2$ , диссоциация первой HO-группы орто  $>$  пара  $>$  мета, второй мета  $>$  пара  $>$  орто. Степень диссоциации у II с заместителями в пара-положении для первой OH-группы уменьшается в порядке:  $\text{NO}_2 > \text{Br} > \text{H} > \text{CH}_3 > \text{OCH}_3$ , а двух OH:  $\text{NO}_2 > \text{Br} > \text{OCH}_3 > \text{CH}_3 > \text{H}$ , двух гидроксильных в водн. р-ре:  $\text{NO}_2 > \text{OCH}_3 \approx \text{Br} > \text{CH}_3 > \text{H}$ . У мета-замещ. II соответственно для первой ступени:  $\text{NO}_2 > \text{Br} > \text{OCH}_3 > \text{CH}_3 > \text{H}$ , для второй:  $\text{NO}_2 > \text{Br} > \text{OCH}_3 > \text{CH}_3$ , у орто-замещ. для первой ступени:  $\text{NO}_2 > \text{Br} > \text{OCH}_3 > \text{CH}_3 > \text{H}$ . Сообщение III см. РЖХим, 1957, 44302.

Н. Швецов

39509. Комплексообразование и реакционная способность металлоорганических соединений. Виттиг (Komplexbildung und Reaktivität in der metallorganischen Chemie. Wittig Georg), Experientia, 1957, Suppl. № 7, 291—305 (нем.).

Обзорный доклад в Париже в июле 1957 г. Библ. 45 назв.

М. В.

39510. Реакционная способность некоторых замещенных бензолов при алкилировании тетрамером пропилена. Бельтраме (Reattività di alcuni benzoli sostituiti nell'alchilazione con propilen tetramero. Beltrame Paolo), Chimica e industria, 1957, 39, № 4, 270—274 (итал.; рез. англ., нем., франц.).

Исследовалось алкилирование  $\text{C}_6\text{H}_6$  (I), анизол (II), толуола (III) и хлорбензола (IV) тетрамером пропиленом при 45° в присутствии  $\text{AlCl}_3$  в гексане или без р-рителя с образованием монододецильных производных (МДП) I—III. Определены константы скорости алкилирования II, III и IV (скорость алкилирования I принята за единицу) в гексане и без р-рителя: 1,2, 1,4; 5,6, 2,8; 0,37, 0,28 (расчет полуколич.).



Приведены исходный ароматич. углеводород, выход МДП в % (получен без р-рителя), т. кип. в °C/17 мм,  $n_D^{20}$ ,  $d_4^{20}$ , уд. дисперсия: I, 22, 145—185, 1,4884, 0,8696, 125,6; II, 47,1, 191—205, 1,4990, 0,9205, 134,5; III, 56,3, 155—185, 1,4910, 0,8693, 137,9. IV дает алкилат неопределенного состава. МДП III, полученное в гексане, содержит 59% пара- и 41% мета-изомера; в отсутствие гексана продукт содержит 69% пара- и 31% мета-изомера (доказано окислением  $HNO_3$ ). В. Беликов

**39511. Нуклеофильная реакционная способность тиофенолята натрия по отношению к ароматическим соединениям. Баннетт, Мерритт** (The nucleophilic reactivity of sodium thiophenoxide with aromatic substrates. Bunnett J. F., Merritt Will D., Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 22, 5967—5969 (англ.)

Изучено нуклеофильное замещение в положении 4 производных 1,3-динитробензола 1,3-( $NO_2$ )<sub>2</sub>-4- $XC_6H_3$  (I) при действии  $C_6H_5SNa$  (II) в  $CH_3OH$ . Опыты проводились при одинаковых начальных конц-ях I и II (0,9—4,5·10<sup>-3</sup> моль л<sup>-1</sup>) в интервале т-р 0—25°. Спектрофотометрич. методом (при  $\lambda \approx 410$  мμ) определена конц-ия в разные моменты времени. На основе этих данных вычислены константа скорости р-ции (k), энергия активации ( $\Delta S_{акт}$ ) и энтропия активации ( $\Delta S_{акт}$ ) для производных I (приведены заместитель X в I, k в л моль<sup>-1</sup> сек<sup>-1</sup>,  $\Delta E_{акт}$  в ккал моль<sup>-1</sup>,  $\Delta S_{акт}$  в кал моль<sup>-1</sup> град<sup>-1</sup>): F, 103,4, —, —; Cl, 3,89, 10,3, —20,0; Br, 6,68, 9,8, —20,6; I, 5,17, 10,7, —17,9;  $n-O_2NC_6H_4O$ , 1,56, 12,1, —15,2; в случае X =  $NO_2$ ,  $C_6H_5N^+$ ,  $C_6H_5SO$  и  $C_6H_5SO_2$  скорость р-ции значительно больше. Результаты показывают, что II по сравнению с  $CH_3ONa$  (РЖХим, 1956, 22309), обладает повышенной нуклеофильной реакционной способностью, которая особенно проявляется в случае активирующего действия других заместителей на X или наличия в X легко поляризуемых атомов.

А. Савицкий

**39512. Металлирование и реакции присоединения аллилбензола и пропенилбензола при действии бутиллития и амида натрия. Хербрандсон, Муни** (The metalation and addition reactions of allylbenzene and propenylbenzene with butyllithium and lithium amide. Herbrandson Harry F., Mooney David S.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 21, 5809—5814 (англ.)

В связи с вопросом о разнице ионного характера Li- и Na-органич. соединений, исследовано отношение 1-фенилаллилита (I) к некоторым донорам протонов и  $CO_2$ . Найдено, что I в жидком  $NH_3$  и в эфире взаимодействует с  $NH_4Cl$ ,  $CH_3OH$ ,  $C_6H_5C \equiv CH$  аналогично 1-фенилаллил- и циннамилнатрию, т. е. образует пропенил- и аллилбензол в тех же отношениях. В среде  $NH_3$  главным продуктом р-ции является термодинамически более стабильный пропенилбензол, в эфире преобладает менее стабильный аллилбензол. I в эфире образует с  $CO_2$  59—69% 4-фенилбутен-3-овой (II) и 31—41% 2-фенилбутен-3-овой (III) к-т. В обоих р-рителях I в основном ионизован. В  $NH_3$  существуют свободные карбанионы, в эфире — вероятно ионные пары или ковалентно связанные частицы, которые и образуют менее стабильный олефин. Пропенилбензол в жидком  $NH_3$  почти не реагирует с  $LiNH_2$ , в эфире присоединяет  $C_4H_9Li$  по двойной связи. Аддукт под влиянием электрофильных реагентов образует 2-метил-1-фенилгексан, а с  $CO_2$  дает 3-метил-2-фенилпентановую к-ту. Р-ция смеси аллил- и пропенилбензолов с  $C_4H_9Li$  показала, что из двух возможных продуктов р-ции (I и 2-фенилгексилития), более стабилен I, так как при карбонизации реакционной смеси получены только II и III.

А. Курсанова

**39513. Внутримолекулярные реакции замещения. Сообщение X. Гидролиз транс-4-хлорциклогексанола. Хейн** (Intramolecular substitution reactions. X. The hydrolysis of trans-4-chlorocyclohexanol. Heine Harold W.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 22, 6268—6270 (англ.)

Изучена кинетика щел. гидролиза (ЩГ) и водн. гидролиза (ВГ) транс-4-хлорциклогексанола (I) при 80,6° по описанной ранее методике (РЖХим, 1955, 7396). Продукты идентифицировались сравнением с аутентичными образцами масс-спектрометрически и по физ. константам. ЩГ (р-ция второго порядка) протекает через внутримолекулярное нуклеофильное 1,4-замещение, что доказано обнаружением в качестве основного продукта р-ции 1,4-эпоксидциклогексана (II), выход 70 или 55% при исходном отношении  $NaOH$  к I соответственно 4:1 или 2:1. Кроме II найден только 3-циклогексенол (III), образующийся, по мнению авторов, за счет конкурирующего ВГ, который протекает по первому порядку с образованием 16% II и 84% III. Предложенный механизм ЩГ заключается в атаке ионом  $OH^-$  гидроксильного водорода I и в 1,4-замещении хлора нуклеофильным кислородом гидроксила (одновременно или в 2 стадии). ВГ может идти через карбониевый ион с первоначальным отщеплением хлора. Происхождение II можно объяснить также образованием циклич. промежуточного комплекса с «истинным» участием гидроксильного иона. Найденная для I скорость ЩГ в 1100 раз меньше определенной ранее скорости ЩГ  $Cl(CH_2)_4OH$ , что на основании термодинамич. расчетов для активированного состояния объяснено различием энергий активации. Сообщение IX см. РЖХим, 1957, 51123.

А. Дулов

**39514. Новый фактор, влияющий на скорость бимолекулярных реакций нуклеофильного замещения. Баннетт** (A new factor affecting reactivity in bimolecular nucleophilic displacement reactions. Bunnett Joseph F.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 22, 5969—5974 (англ.)

Из ранее полученных данных (см. РЖХим, 1956, 68208; 1958, 39511) следует, что ионы  $J^-$ ,  $Br^-$  и  $C_6H_5S^-$  являются более сильными нуклеофильными агентами, чем пиперидин и ионы  $Cl^-$  и  $CH_3O^-$ . Повышенная реакционная способность  $J^-$ ,  $Br^-$  и  $C_6H_5S^-$  особенно отчетливо проявляется при замещении галоидов с большим атомным весом, а также при наличии атома J или Br вблизи замещаемого атома. На основании этих данных автор полагает, что нуклеофильное замещение облегчается присутствием легко поляризуемых групп вблизи реакционного центра и что при этом на скорость р-ции могут оказывать влияние дисперсионные силы.

А. Савицкий

**39515. Реакционная способность ионов и ионных пар в дикмановской конденсации. Брендстрём** (On the reactivity of ions and ion-pairs in the Dieckmann condensation. Brändström Arne), Arkiv kemi, 1957, 11, № 6, 527—533 (англ.)

Изучена скорость дикмановской конденсации этилового эфира о-карбэтоксифеноксисукусной к-ты (I) при действии  $C_2H_5OMe$  (II), где  $Me = K$  (IIa),  $Li$  (IIb),  $Na$  (IIв),  $Rb$  (IIг),  $Cs$  (IIд) в спирт. среде с образованием 2-карбэтоксис-3-оксифенофурана (III). Р-ция конденсации второго порядка, скорость ее пропорциональна конц-ям I и II. Отношение  $k_n/(1-\alpha)$  (где  $k_n$  — константа скорости,  $\alpha$  — степень диссоциации II в чистом спирте) постоянно для всех р-ров, содержащих один и тот же щел. ион. Следовательно, конденсирующим агентом является ионная пара II, а свободный ион алкоголята не катализирует р-цию. Отношение  $k_n/(1-\alpha)$  для IIa > в 2,5 раза, чем для IIб. Для IIв это отношение несколько ниже, чем для

На. Для Иг оно близко к Па, а для Пд выше на 50%. Образование III определялось фотоколориметрически по р-ции с FeCl<sub>3</sub>. С. Иоффе

39516. Кинетика замыкания кольца у алкилзамещенных 3,3-диметил-5-кетогексановой кислоты при действии серной кислоты. Силберман, Хеншала (The kinetics of ring closure of alkylsubstituted 3,3-dimethyl-5-keto-hexanoic acids by sulfuric acid. Silberman W. E., Henshall T.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 15, 4107—4114 (англ.)

Изучена кинетика катализируемой к-тами циклизации 3,3-диметил-5-кетогексановой к-ты (I) и ее 6-алкилзамещ., где алкил есть CH<sub>3</sub> (II), C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (III), n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> (IV) и изо-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> (V), соответственно в димедон и соответствующие 3,3-диметил-6-алкилциклогександионы-1,5, где алкил есть CH<sub>3</sub> (VI), C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (VII), n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> (VIII), изо-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> (IX). Скорости циклизации определялись в водн. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и смесях CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с добавлением и без добавления H<sub>2</sub>O при 100° путем измерения УФ-поглощения их натриевых енолатов. Скорость описывается ур-нием 1-го порядка относительно I—IV, но для V константа 1-го порядка падает на 10—15% к концу р-ции. Энергия активации E несколько уменьшается с увеличением конц-ии H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и падает в ряду (в скобках E кал в р-рах при 61%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и относительные скорости замыкания кольца): I (24 600, 1) > III (20 700, 14,5) > II (20 050, 38) > IV (19 800 в 65%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 18,7) > V (17 300, 1). ΔS<sub>акт</sub> уменьшается в ряду: H (—16,6) < CH<sub>3</sub> (—20,6) ≈ C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (—20,6) < n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> (—21,7) << изо-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> (—35,5) (в скобках значение ΔS<sub>акт</sub> в р-рах 61% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Значительная отрицательная величина ΔS<sub>акт</sub> связана с тем, что определяющей стадией является образование циклич. переходного комплекса из нециклич. енольных производных, скорости образования которых не лимитируют р-цию. В р-рах CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H E и ΔS<sub>акт</sub> значительно уменьшаются. Небольшие добавки воды приводят

39517. Нитрование фторолефинов двуокисью азота. Кнуянц И. Л., Фокин А. В., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 12, 1439—1451

Доклад на сессии Отделения хим. наук АН СССР в октябре 1957 г. Подробно рассмотрены механизмы нитрования и реакционная способность фторолефинов. М. В.

39518. Действие элементарной серы на органические соединения. Алфен (Over de functie van elementaire zwavel in de organische chemie. Alphen J. van), Chem. weekbl., 1958, 54, № 2, 17—24. Discuss., 24 (гол.)

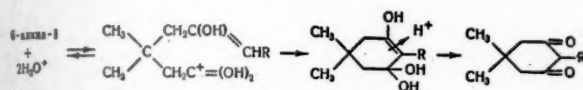
Обзорный доклад. Библ. 77 назв. М. В.

39519. О механизме синтеза 3-α-нафтил-4-оксикумарина. Боде, Энн, Виль (Sur le mécanisme de synthèse de l'α-naphtyl. 3. hydroxy. 4. coumarine. Beaudet C., Henaux F., Ville A.), Colloq. internat. Centre nat. rech. scient., 1957, 64, 123—127. Discuss., 127 (франц.)

Показано, что на первой стадии синтеза 3-α-нафтил-4-оксикумарина из фенола и этилового эфира α-нафтилмалоновой к-ты происходит переэтерификация с образованием фенилэтилового эфира, который в дальнейшем циклизуется. А. Курсанова

39520. Каталитическое галогенирование в концентрированной среде. II. Хлорирование ароматических углеводородов, активированное соляной кислотой. Шонкен, Ле-Паж, Юнгере (L'halogénéation catalytique en milieu concentré. II. La chloration des hydrocarbures aromatiques activée par l'acide chlorhydrique. Schonken Paul, Le Page Jean, Jungers Joseph C.), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 11-12, 1394—1403 (франц.)

Изучено автокаталитич. хлорирование толуола (I), o-, m-, n-ксилолов (II, III, IV), 2- и 4-хлор-м-ксилолов (V, VI) и 3-хлор-п-ксилола (VII), катализируемое соляной к-той (VIII), дихлор- и трихлоруксусными к-тами (IX, X) при 18—40°. Несовпадение расчетных с эксперим. данными по кинетике хлорирования I авторы приписывают изменению диэлектрич. проницаемости (ε) в ходе р-ции, а также более низкому порядку р-ции по отношению к хлору, чем к VIII. Хлорирование IV, содержащего VIII в конц-ии 0.18—0.60 M, подчиняется ур-нию первого порядка по отношению к Cl<sub>2</sub> и VIII; при конц-ии VIII, меньшей чем 0.4 M. Тот же порядок р-ции сохраняется для смеси, содержащей 15% III и 85% бензола (XI). E<sub>акт</sub> для хлорирования I оценивается в 1,5 ккал/моль. Для изучения влияния среды на кинетику хлорирования использованы р-рители с различной ε: нитробензол (XII), уксусная к-та (XIII), хлорбензол (XIV), XI, четыреххлористый углерод (XV) при постоянной конц-ии VIII. Добавление XIV в кол-ве до 48% к I вызывает увеличение скорости хлорирования (CX), при добавлении к I до 40% XIII CX сначала увеличивается (до 5% XIII), а затем падает. С увеличением конц-ии I порядок р-ции из первого переходит во второй. С XI как с р-рителем CX линейно падает с ростом содержания XI в I. В случае XV увеличение содержания р-рителя вызывает понижение CX еще в большей степени. CX I в XII сильно растет с увеличением конц-ии XII. Р-рители с ε, большей чем у XIII, повышают CX I, с меньшей понижают. При применении в качестве катализатора X р-ция хлорирования I подчиняется первому порядку по отношению к хлору и дробному (1,5) — к X. С увеличением конц-ии X CX I возрастает. Добавление XIII к смеси, содержащей X, оказывает ингибирующее влияние на хлорирование I, возрастающее с увеличением конц-ии XIII. При разбавлении XI смеси I и X CX убывает пропорционально уменьшению конц-ии I. При XIII как р-рителе CX резко возрастает, при хлорцикло-



к увеличению значений этих величин. Небольшие кол-ва (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O ингибируют р-цию, а большие (>5%) вовсе ее прекращают, что, по мнению авторов, связано с действием иона ацетилата CH<sub>3</sub>CO<sup>-</sup> на основные центры кетокислоты или енольной двойной связи. Для получения II—V приготовлен α,α'-диглутар-β,β'-диметилглутаримид, который затем при действии H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и H<sub>2</sub>O превращен в β,β'-диметилглутаровый ангидрид (X). Из X и абс. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH получен моноэтиловый эфир β,β'-диметилглутаровой к-ты (XI), т. кип. 148—150°/2,5 мм, выход 82%. Из VII и SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> получен хлорангидрид моноэтилового эфира β,β'-диметилглутаровой к-ты (XII), т. кип. 115°/13 мм и 121°/16 мм, выход 70—85%. Из XII действием RCH<sub>2</sub>ZnCl, где R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, изо-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> и n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> получены этиловые эфиры следующих к-т (указаны т. кип. в °C/мм): II, 95/2; III, 104—105/3; IV, 123—125/3,5; V, 129—131/1. После гидролиза эфиров спирт. р-рами КОН получены кетокислоты (приведены в-во, т. кип. в °C/мм, n<sub>D</sub><sup>20</sup>, семикарбазон, т. пл. в °C): II, 129,5/0,7, n<sub>D</sub><sup>18</sup> 1,4490, 137—138; III, 146—147/2, 1,4463, 132 (разл.); IV, 170—171/0,9, 1,4476, 132 (разл.); V, 142,5—143/1,3, 1,444, 156,5—157,5 (разл.). При гидролизе эфира II выделен VI, выход 15%. Из смеси кетокрбонных к-т с 63—79%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при 100—132° получены: VI, т. пл. 163—165,5° (из водн. сп.), VII, т. пл. 156—157,5° VIII, т. пл. 167°, и IX, т. пл. 161,5—163°. Определены УФ-спектры полученных соединений. А. Ясников



гексане (XVI) CX растет до 25%-ного содержания XVI, а затем падает пропорционально уменьшению концентрации I. В целях выяснения селективности катализаторов и влияния функциональных групп в хлорируемых соединениях подвергались одновременному хлорированию в присутствии VIII, IX и X следующие пары ароматич. углеводородов: II и IV, IV и III, II и III, IV и I. II хлорируется несколько быстрее, чем IV; II и IV значительно медленнее, чем III; II, III и IV быстрее, чем I. При переходе от VIII к IX и X каталитич. действие усиливается, CX увеличивается; при переходе от IX к X CX практически не меняется. CX I в орто-положении больше, чем в пара, CX III в 4-положении больше, чем в 2-положение, CX II в 4-больше, чем в 3-положение. При переходе от VIII к IX и X CX I и II соответственно в орто- и 4-положения уменьшается, CX III в 4-положение увеличивается. CX IV, большая чем VII, возрастает при переходе от VIII к IX и X. CX V и VI в дихлорпроизводное, в присутствии IX и X значительно меньше, чем CX III в V и в VI. Авторы полагают, что различие в действии катализаторов может быть приписано характеру промежуточного активированного комплекса. Кинетика автокаталитич. хлорирования гомологов бензола аналогична кинетике, наблюдаемой в случае галогенирования, катализированного йодом. Сообщение I см. РЖХим, 1958, 20674. В. Якерсон

**39521. Об окислении циклооктатетраена. Ганеллин, Петтит** (Notiz zur oxydation des cyclooctatetraens. Ganellin C. R., Pettit R.), Chem. Ber., 1957, 90, № 12, 2951 (нем.)

В дополнение к прежней работе (РЖХим, 1958, 1180) в ходе изучения механизма окисления циклооктатетраена (I) показано, что окись I в кислых р-рах окисляется  $\text{KMnO}_4$  с образованием соли тропиля (II). Окисление окиси I, по-видимому, протекает через пинаколиновую перегруппировку с промежуточным образованием циклогептатриен-2,4,6-альдегида-1, окисляющегося далее в соответствующую к-ту и затем в II.

**39522. Перегруппировка Курциуса в ряду изомерных циклогептатриенкарбоновых и норкарadiенкарбоновой кислот. Курсанов Д. Н., Вольпин М. Е., Ахрем И. С., Качкурова И. Я., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, № 11, 1371—1378**

При проведении перегруппировки Курциуса в ряду изомерных  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -циклогептатриенкарбоновых к-т (ср. РЖХим, 1954, 34086) и норкарadiенкарбоновой к-ты во всех случаях получены только ковалентные изоцианаты. На основании свойств полученных изоцианатов, замещ. мочевины и фенилмочевины и их УФ-спектров показано отсутствие изомеризации мигрирующих циклогептатриенильных и норкарadiенильных радикалов при перегруппировке Курциуса. УФ-спектры норкарadiенкарбоновой к-ты и ее производных сходны со спектрами производных  $\beta$ - и  $\gamma$ -ряда, что объяснено передачей сопряжения трехчленным циклом. Получение изоцианатов осуществлялось 2 путями: а)  $\text{C}_7\text{H}_7\text{COOH} \rightarrow \text{C}_7\text{H}_7\text{COCl}$  (I)  $\rightarrow \text{C}_7\text{H}_7\text{CON}_3 \rightarrow \text{C}_7\text{H}_7\text{NCO}$  (II); б)  $\text{I} \rightarrow \text{C}_7\text{H}_7\text{CONHNH}_2 \rightarrow \text{C}_7\text{H}_7\text{CON}_3 \rightarrow \text{C}_7\text{H}_7\text{NCO}$ . I получены кипячением к-т с избытком  $\text{SOCl}_2$  (45—50 мин.). Азиды получены действием на I  $\text{NaN}_3$  в водно-ацетоновом р-ре при 0°; разложение азидов проводилось в  $\text{C}_6\text{H}_6$ . Из II в эфире при добавлении  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  получены соответствующие производные фенилмочевины  $\text{C}_7\text{H}_7\text{NHCONHC}_6\text{H}_5$  (III). При пропускании в эфирный р-р II  $\text{NH}_3$  получены производные мочевины  $\text{C}_7\text{H}_7\text{NHCONH}_2$  (IV). Ниже приведены выход в %, т. кип. в °C, т. пл. в °C полученных в-в. Для  $\alpha$ -ряда: I, 93, 87,5—91/7 мм.; —, II, 84, 67/6 мм. ( $n_D^{20}$  1,5455), —, III, 79, —, 185 (разл.; из абс. сп.); IV, 68, —, 126—127 (из абс. бэл.). Для  $\beta$ -ряда: I, 91/7,

87,5—88,5/6 мм.; —, II, 84, —, 70,5—72/10 мм.; III, —, 184 (разл.; из абс. сп.); IV, —, —, 131—132 (из бэл.). Для  $\gamma$ -ряда: I, 70, 79—85/3 мм.; —, II, 92, 64/6 мм.; —, III, —, —, 183—184 (разл.; из сп.); IV, —, —, 140 (из абс. бэл.). Для производных норкарadiенкарбоновых к-т: I, 87, 85—90/9 мм.; —, II, 82, 80—85/13 мм.; —, III, —, —, 184 (разл.; из абс. сп.); IV, —, —, 126 (из абс. бэл.). Приведены УФ-спектры 22 полученных производных циклогептатриена и норкарadiена. И. Ахрем

**39523. Кинетика изомеризации замещенных 5-амино-1,2,3-триазолов. Либер, Рамачандра-Рао, Чжао Дай-сян** (Kinetics of the isomerization of substituted 5-amino-1,2,3-triazoles. Lieber Eugene, Ramachandra Rao C. N., Chao Tai Siang), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 22, 5962—5967 (англ.)

Измерена кинетика равновесной изомеризации 1-арил-4-фенил-5-амино-1,2,3-триазола (I) в 5-арил-амино-4-фенил-1,2,3-триазол (II) в этиленгликоле в интервале 133—159°. В начальный период р-ция следует у-рнию первого порядка. Ниже для различных арилов (R) приведена константа равновесия р-ции  $I \rightleftharpoons II$  при 150° ( $K_p = II/I$ ), энергия и энтропия активации прямой р-ции (в ккал. моль<sup>-1</sup> и в кал. градус<sup>-1</sup>), энергия и энтропия активации обратной р-ции:  $\text{C}_6\text{H}_5$ , 3,8, 25,22, —14,1, —, —; 4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ , 2,40, 28,07, —7,8, 32,25, +0,4; 4- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ , 1,65, 30,15, —3,4, 31,59, —; 3- $\text{ClC}_6\text{H}_4$ , 13,7, 25,13, —12,1, 34,22, +4,2; 4- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ , 48,0, 21,50, —18,5, —, —;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ , 0,065, 34,21, +1,5, 27,61, —8,5. Для  $R = 4\text{-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4$   $K_p = 0,48$ . Для различных R найдена хорошая корреляция константы скорости прямой и обратной р-ций, а также  $K_p$  со значением константы  $\sigma$  Хамметта. По мере повышения электроотрицательности R повышается скорость прямой и падает скорость обратной р-ции. Полученные результаты согласуются с предположением, что механизм р-ции аналогичен р-ции изомеризации замещ. 5-аминотетразолов (РЖХим, 1956, 28890). Г. Балуева

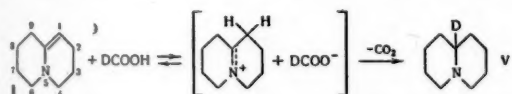
**39524. Образование нафталинов из инденов. IV. Эффект замещения при этиленовой двойной связи. Парем, Райт** (Formation of naphthalenes from indenenes. IV. The effect of substitution at the ethylenic double bond. Parham William E., Wright Charles D.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 11, 1473—1477 (англ.)

Изучены р-ции 2-метилиндена (I), 2-этоксиндена (II), 2-хлориндена (III), 2-броминдена (IV), 2-карбокситиндена (V), 3-изопропилиндена (VI), 3-хлориндена (VII) и 3-фенилиндена (VIII) с дигалоидкарбенами  $\text{CX}_2$  в среде бензола (ср. сообщение III, РЖХим, 1958, 4493), приводящие к образованию соответствующих 2-галоиднафталинов. Найдено, что присоединение дигалоидкарбенов к двойной связи индена тормозится электроноакцепторными заместителями (Cl, Br,  $\text{COOC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). В случае электронодонорных заместителей ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{iso-C}_3\text{H}_7$ ,  $\text{OC}_2\text{H}_5$ ) выход соответствующих 2-галоиднафталинов сравним с таковым для незамещ. индена. Это подтверждает, что два электрона в дигалоидкарбене спарены и что карбены в р-циях атакуют центры с высокой электронной плотностью. При р-ции I с  $\text{CCl}_2$  и II с  $\text{CBr}_2$  получены соответственно 2-хлор-3-метилнафталин (IX), выход 37%, т. пл. 123,5—124° (из сп.), и 2-бром-3-этоксиннафталин (X), выход 34%, т. пл. 81,5—82° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), т. пл. 82,2—82,7° (из петр. эф.). Структура IX подтверждена встречным синтезом. Р-цией метилового эфира 2-хлор-3-нафтойной к-ты с  $\text{LiAlH}_4$  получен 2-хлор-3-(оксиметил)-нафталин [выход 65%, т. пл. 110,5—112° (из петр. эф. + бэл.)], который действием  $\text{HBr}$  превращен в 2-хлор-3-бромметилнафталин (выход 77%). Последний обработкой  $\text{LiAlH}_4$  переведен в IX, выход 75%, т. пл. 123—123,5° (сп.). Структура X

подтверждена превращением его карбоксилированием промежуточного реактива Гриньяра в 3-этокси-2-нафтольную к-ту, выход 60%, т. пл. 128,5—129,5° (из сл.). В р-циях III, IV и V с  $\text{CCl}_2$ : получены следы (< 5%) продуктов не установленной структуры. Р-ция VI с  $\text{CCl}_2$ : приводит только к одному из двух возможных изомеров 1-изопропил-2-хлорнафталина (ср. РЖХим, 1957, 872) выход 38%, т. кип. 96—97°/0,6 мм,  $n_D^{25}$  1,6047—1,6059; пикрат, выход 75%, т. пл. 91—92° (из сл.). Р-ция VII с  $\text{CCl}_2$ : и VIII с  $\text{CBr}_2$ : дают следы продуктов, по-видимому, 1,2-дихлорнафталина (выход 4,1%, т. пл. 34—35° (из петр. эф.)) и 1-фенил-2-бромнафталина (выход 5%, т. кип. 143°/0,45 мм,  $n_D^{25}$  1,6763—1,6768).

Ю. Корешков  
39525. Ненасыщенные амины. XI. Течение восстановления енаминов муравьиной кислотой. Леонард, Сауерс (Unsaturated amines. XI. The course of formic acid reduction of enamines. Leonard Nelson J., Saners Ronald R.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 23, 6210, 6214 (англ.).

Исследовано восстановление енамина —  $\Delta^1(10)$ -дегидрохинолидина (I) небольшим избытком муравьиных к-т  $\text{HCOOD}$  (II),  $\text{DCOON}$  (III) и  $\text{DCOOD}$  (IV) при 60° без р-рителя. Положение и кол-во D, вступающего в молекулу продукта восстановления — хинолидина (V) различно при применении II и III. Восстановление с III дает монодейтеро-V с D только у  $\text{C}^{(10)}$  (Va), при восстановлении с II в молекулу V вступает более 1 атома D, при восстановлении с IV более двух атомов, один из которых находится у  $\text{C}^{(10)}$ , а остальные, как и при восстановлении с II, в других положениях. Образование только Va при применении III указывает на неравноценность обоих атомов H муравьиной к-ты в р-ции и отвергает участие структур, подобных  $[\text{C}=\text{N}]$ , в восстановлении. Показано, что между I и II происходит обмен. При 0° за 5 мин. в молекулу I вступает 0,25 атома D, эти данные объясняют повышенное содержание D, по сравнению со стехиометрич., при восстановлении енамина с II и IV. Для выяснения положения обменоспособных атомов H в молекуле енамина проведено восстановление 1,3-диметил- $\Delta^2$ -тетрагидропиридина избытком II. В продукте восстановления обнаружен только 1 атом D. Из этого следует, что в енаминах рассматриваемого строения обменоспособны в условиях восстановления только атомы H в  $\beta$ -положениях енаминной структуры. На этом основании авторы принимают, что в I обменоспособны атомы H у  $\text{C}^{(1)}$ , и  $\text{C}^{(10)}$ . Содержание D в V, полученном с помощью II, превышает рассчитанное в предположении полного обмена, предшествующего стадии восстановления. Этот факт авторы относят за счет изотопного эффекта в первой стадии р-ции и приблизительно оценивают его величины в 1,5. Предположен механизм р-ции (см. схему). Правильность этой схемы подтверждается на-



личием обмена при восстановлении I с помощью II и IV, что согласуется с первой обратимой стадией р-ции, а также тем, что авторам удалось получить V с 73% выходом действием эквивалентного кол-ва  $\text{HCOOK}$  на перхлорат I (VI) за 10 час. при 25° в абс. этаноле. Восстановление не идет при действии на VI избытка  $\text{HCOON}$  или р-ров  $\text{HCOOK}$  в  $\text{HCOON}$ ,  $\text{CH}_3\text{COON}$  или воде. Большой избыток  $\text{HCOON}$  замедляет восстановление I. Полученные данные не позволяют ре-

шить, отщепляется ли  $\text{H}^-$  в стадии восстановления от иона формата, от ионной пары или от эфира муравьиной к-ты. V синтезирован также независимым путем по схеме:  $\text{I} + \text{HClO}_4 \rightarrow \text{VI} \xrightarrow{\text{KCN}} 10\text{-цианхинолидин} \xrightarrow{\text{LiAlH}_4} \text{V}$ . Отсутствие внедрения D к другим атомам, кроме  $\text{C}^{(10)}$ , доказано окислением V  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Hg}$  (РЖХим, 1956, 58074). Величина изотопного эффекта при окислении V приблизительно равна 2,3. Показано, что монодейтеро-V имеет характеристич. максимум поглощения в области 5 м с пятью полосами, соответствующими 2090, 2073, 2013, 1980 и 1948  $\text{cm}^{-1}$ . При синтезе V дейтерированием VI в  $\text{CH}_3\text{COOD}$  на  $\text{PtO}_2$  D внедряется в другие положения, кроме  $\text{C}^{(10)}$ . IV получена пиролизом в вакууме (1 мм Hg) при 220° сублимированной  $(\text{COOD})_2$  (в колонке, заполненной стеклянными спиралью).  $(\text{COOD})_2$  получена трехкратной кристаллизацией 0,11 M  $(\text{COOH})_2$  из 0,5 M  $\text{D}_2\text{O}$ . III получена из IV обменом с водой. Сообщение X см. РЖХим, 1958, 36206. А. Р. 39526. Структура димеров бутадиена, полученных по механизму свободно-радикального переноса цепи. Жандрон, Николс (The structure of butadiene dimers produced by a free-radical chain-transfer mechanism. Gendron L. J., Nicholls R. V. V.), Canad. J. Chem., 1957, 35, № 12, 1467—1474 (англ.).

При разложении 0,17 моля перекиси ацетила в смеси, состоящей из 0,34 моля бутадиена и 33,5 моля  $\text{CHCl}_3$ , при 50° в течение 7 дней образуется с 51% выходом смесь трихлоронадиенов (I) различного строения. Хроматографич. анализ продуктов озонирования I дает такое соотношение выходов муравьиной, уксусной и янтарной к-т, которое указывает на преимущественное образование димеров строения  $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$  и  $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ . Из этого следует, что, если присоединение  $\text{CCl}_3$  к бутadienu происходит в положение 1—4, то образующийся радикал присоединяется к мономеру также в положение 1—4. Аналогично, если первая стадия дает 1—2 присоединение, то во второй стадии имеет место 1—2 присоединение. Авторы делают вывод, что в полибутadiене каждое звено 1—2 не находится между звеньями 1—4, а полимер состоит из блоков 1—4 и 1—2 звеньев. Кроме того, по мнению авторов, весьма вероятно, что полибутadiен представляет собой смесь цепей, построенных из 1—4 и 1—2 звеньев.

Л. Романов

39527. Аутоокисление многоядерных частично гидрированных ароматических углеводородов. Сообщение I. Аутоокисление тетрафенов. Трейбс, Тёрмер (Zur Autoxydation mehrkerniger, partiell hydrierter Aromaten. I. Mitteilung. Die Autoxydation des Tetraphthens. Treibs Wilhelm, Thörmer Joachim), Chem. Ber., 1957, 90, № 1, 94—99 (нем.). При нагревании (60—80°) в стеклянной колбе тетрагидроаценафтен (тетрафтен) (I) подвергается аутоокислению с образованием перекиси дитетрафтенила-11 (II), т. пл. 187° (из толуола), и небольших кол-в тетрафтенона-5, который, вероятно, является продуктом самопроизвольной дегидратации промежуточной гидроперекиси тетрафтенна-5. Продуцирование  $\text{I O}_2$  в кварцевом сосуде при 40° приводит к гидроперекиси тетрафтенила-11 (III),  $n_D^{20}$  1,5805,  $d_4^{20}$  1,23. Третьичная природа II доказана восстановлением Na в кипящем амилловом спирте или ксилоле (102—104°) в третичный спирт тетрафтенол-11 (IV), т. пл. 129° (из циклогексана). IV получен также при обработке III  $\text{NaOH}$ . Многодневное нагревание (40—45°) равных кол-в III и IV сопровождается образованием II. Для доказательства промежуточного характера изученных продуктов аутоокисления проведено превращение их



в дигидроаценафтен (V). При кипячении с  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  II переходит в V. Тот же продукт получен в результате обработки III KJ в лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ; одновременно образуется II, выход 18%. Перегонка III в вакууме (0,5 мм рт. ст.) приводит к V (15%), IV (10%) и II (15%). V получен также при нагревании (1 час, 130°) IV со смесью  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  и лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . На основании изученных р-ций предложена следующая схема процесса аутоокисления:  $\text{I} \rightarrow \text{III} \rightarrow \text{II} \leftarrow \text{IV}$ ;  $\text{III} \rightarrow \text{IV}$ . Ср. РЖХим, 1957, 30479. Ю. Сорокин

39528 К. Курс органической химии. Изд. 3-е. Карпер. Перев. с нем. (Trattato di chimica organica 3a ed. Kagger Paul. Trad. dal. tedesca, Firenze, Ed. scient. Sansoni, 1956, xxiv, 1111 p., ill., 9000 L.) (итал.)

39529 К. Схемы лекций по органической химии. Часть I. Введение. Соединения ациклические, алициклические, карбоциклические, гетероциклические, алкалоиды, протеиды. Берлингоцци (Schemi delle lezioni di chimica organica. Parte I. Introduzione allo studio della chimica organica, composti aciclici, composti aliciclici, composti omociclici, composti eterociclici, alcaloidi, protidi. Berlingozzi Sergio. Firenze, Ed. Universitaria, 1955, 340 p.) (итал.)

См. также: Строение органич. соед. 38682, 38718, 38719, 39015, 39616. Реакционная способность 38613, 38615, 39034—39037, 39617. Механизмы и кинетика р-ций см. раздел Кинетика и рефераты: 39013, 39612

## СИНТЕТИЧЕСКАЯ ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Редакторы М. А. Атабекова, Н. С. Вульфсон, Б. М. Дубинин, В. А. Загоревский, Я. Ф. Комиссаров, Г. Я. Кондратьева, Л. А. Хейфиц

39530. Каталитическая дегидрогенизация изопентана. Казанский Б. А., Марушкин М. Н., Стерлигов О. Д., Беленькая А. П., Докл. АН СССР, 1957, 117, № 4, 619—622

С целью получения изопрена (I) изучалась р-ция дегидрирования  $\text{изо-C}_5\text{H}_{12}$  (II) в  $\text{изо-C}_5\text{H}_{10}$ , а последний — в I в присутствии активного алюмохромового катализатора (K), состоящего в мол. % из  $\text{Al}_2\text{O}_3$  88,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  9 и  $\text{K}_2\text{O}$  3, насыпной вес 1,14 г/см<sup>3</sup>. В кварцевой трубке нагревают до 550° в токе воздуха 20 см<sup>3</sup>/г, воздух вытесняют  $\text{N}_2$  и вводят с объемной скоростью (OC) 1,2 час<sup>-1</sup> II (т. кип. 27,8°/760 мм,  $n_D^{20}$  1,3538,  $d_4$  0,6194). Жидкие продукты конденсировали и общую неопредельность конденсата определяли бромометрич. методом, содержание I определяли по р-ции с малеиновым ангидридом. Газообразные продукты ( $\text{H}_2$  70—90, предельные углеводороды 9—26, неопредельные 1 об. %) анализировали на аппарате ОРСА. Производительность (ПР) K увеличивается с повышением т-ры и ОС, наибольшая ПР ~ 700 г неопредельных углеводородов на 1 л K в 1 час достигается при 550° и ОС 2,6 часа<sup>-1</sup>, при 575° ПР уменьшается. K регенерируют в токе воздуха 1 час при т-ре р-ции. При периодич. регенерации активность K в течение 45 односторонних циклов не изменяется. Р-ция крекинга усиливается с повышением т-ры или уменьшением ОС. Жидкие продукты перегоняли и разделяли на фракции: 20—38° (90 вес.%) (A), 38—170° (9 вес.%) (B). При проведении р-ции при 500—550° фракция A содержит в вес. %: I 0,4—4,2; 2-метилбутена-2 (III) 10—25; 2-метилбутена-1 (IV) 5—30; 3-метилбутена-1 (V) 3—35 соответственно. Приведены спектры комб. расщ. света I, III, IV, V. В. Тынякина

39531. Реакция теломеризации между этиленом и четыреххлористым углеродом. Овакьян Г. Б.,

Беспрозванный М. А., Беэр А. А., Хим. наука и пром-сть, 1956, 2, № 1, 13—19

Реакция теломеризации этилена и  $\text{CCl}_4$  в присутствии инициаторов при плохом отводе тепла приобретает взрывной характер. Для устранения возможного взрывного течения р-ции авторы предлагают проведение р-ции в трубчатом реакторе на непрерывно действующей установке проточного типа. Изучение влияния давления и соотношения  $\text{C}_2\text{H}_4:\text{CCl}_4$  показало, что выход смеси тетрахлоралканов (I) при увеличении этого соотношения растет до определенной величины. На проточной установке можно при относительно низких давлениях получить смесь с большим количеством I. Выход I растет также с увеличением концентрации инициатора до 6,5—7 г/л  $\text{CCl}_4$ , а затем остается практически постоянным, при возрастании т-ры р-ции выход I падает. При изучении кинетики процесса установлено, что кривые скорости р-ции теломеризации и кривые распада инициатора в  $\text{CCl}_4$  совпадают. Разработан режим, обеспечивающий стабильное течение р-ции. Молярное соотношение  $\text{C}_2\text{H}_4:\text{CCl}_4$  в исходной смеси 2—3,5. Кол-во азодинитрила бис-изомасляной к-ты 2,5—3,8 мг/г  $\text{CCl}_4$ ; давл. 120—150 ат при 25—100°. Емкость реактора 3 л на 1 л  $\text{CCl}_4$  в 1 час, что соответствует времени пребывания смеси в реакторе 30—40 мин. В этих условиях получается 1,2 кг реакционной смеси на 1 кг  $\text{CCl}_4$ . Содержание I в реакционной смеси 35—40%. Состав в %: тетрахлопропан 5—8, тетрахлопентан 40—45, тетрахлогептан 28—33, тетрахлононан 10—12, остаток — высшие I и смолы. Теломеризация  $\text{C}_2\text{H}_4$  и  $\text{CCl}_4$  осуществлялась также под действием излучения ртутно-кварцевой лампы ПРК-2, а также излучения радиоактивного  $\text{Co}^{60}$  с помощью источника 100—110 г-экв радия. При этом конечная реакционная смесь мало отличалась по составу от продукта, получаемого в обычных опытах. Выход I в р-ции, инициированной  $\text{Co}^{60}$ , прямо пропорционален длительности облучения. Предварительная оценка эффективности использования азодинитрила бис-изомасляной к-ты в р-ции теломеризации  $\text{C}_2\text{H}_4$  и  $\text{CCl}_4$  с помощью  $\gamma$ -излучения показала, что данный инициатор используется только на 15%. Т. М.

39532. Винилирование. I. Простые и сложные виниловые эфиры. Реппе и др. (Vinylisierung. I. Vinyläther und Vinylester. Reppe Walter und Mitarbeiter, Liebigs Ann. Chem., 1956, 601, № 1—3, 81—141 (нем.))

Виниловые эфиры  $\text{CH}_2=\text{CHOR}$  (I) образуются при соединении  $\text{C}_2\text{H}_2$  к одно- и многоатомным спиртам алифатич. и ароматич. ряда, а также р-ции  $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ ,  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  и  $\text{CH}_3\text{CHCl}_2$  с алкохолями. Р-ция  $\text{C}_2\text{H}_2$  со спиртами в жидкой фазе катализируется 0,5—2% щелочи (K, KOH, KCN), в газовой — NaOH. Оксикислоты, многоатомные спирты, хлорфенолы реагируют в присутствии органич. солей Zn и Cd. Побочный продукт винилирования многоатомных спиртов (при повышенных т-рах) — циклич. ацетали, напр.  $\text{CH}_3\text{CHO}(\text{CH}_2)_n\text{O}$  (II), где  $n = 2, 3, 4$ . Моно- и дисахариды

винилируются с трудом, но их частичные ацетали, напр., диацетонглюкоза (III), реагируют нормально. Жидкофазное винилирование фенолов (за исключением 2,4,6- $\text{Cl}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}$  и 2,4,6- $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}$ ) в присутствии  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$  приводит к получению высокомолекулярных полимеров, производных винилфенолов. Активность фенолов в р-ции винилирования падает в ряду мета-пара-орто-изомеров. Винилирование оксиминов  $\text{RR}'\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  (IV) в присутствии щелочей приводит к эфирам  $\text{RR}'\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}=\text{CH}_2$  (V); в присутствии Zn и Cd реагируют только IV, R = H, которые образуют N-производные 2-метилоксазолидина. Простые виниловые эфиры легко гидрируются в эфи-

ры  $C_2H_5OR$ ; они устойчивы в щел. и нейтр. (до 100°) средах и расщепляются следами к-т на  $CH_3CHO$  и спирты. I, R = алкил, присоединяют по двойной связи галогиды (кроме  $J_2$ ), карбоновые к-ты, спирты, HCN, образуя соответствующие производные  $CH_3CH(OR)X$  (VI); р-ция с  $HCl$  дает  $CH_3CH_2CHClOR$ , а с  $NH_3$  дает 2-метил-5-этилпиридин (VII). Под влиянием  $BF_3$ ,  $AlCl_3$ ,  $FeCl_3$ ,  $Al_2(SO_4)_3$ ,  $SnCl_4$ ,  $J_2$  или  $SO_2$  I, R = алкил, полимеризуется, при этом I, R = винил, образует не линейные, а разветвленные полимеры. Поливиниловые эфиры не осмолоты к-тами; полимер I, R =  $CH_3$ , растворяется в воде, при  $t-p < 35^\circ$  он коагулирует. Сложные виниловые эфиры образуются винилированием в присутствии солей Zn и Cd в жидкой фазе под давлением. Низшие к-ты образуют, кроме I, также немногие диэфиры  $CH_3CH(OCOR)_2$ . I, R = алкил, полимеризуются под действием тепла, кислорода, хлорангидридов к-т или в-в с развитой поверхностью. Для колич. определения 2,5 г I, R = алкил, 20 мл 1 н.  $HCl$  и 50 мл 1 н.  $NH_4OH \cdot HCl$  встряхивают 1 час и титруют  $NaOH$ . 40 г КОН в 1,5 л  $CH_3OH$  насыщают  $C_2H_2 + N_2$  (2:1) при 120°/25 ат до поглощения  $1/3$   $C_2H_2$ , отгоняют I, R =  $CH_3$ , при 40° и повторяют операцию. Выход 2,1 кг, т. кип. 8°. I, R =  $C_2H_5$  (Ia), получен: а) насыщением р-ра 5 г Na в 1 л абс. спирта смесью  $C_2H_2 + N_2$  (2:1) при 15 ат, затем нагреванием до 150° (операции повторяют несколько раз), выход 1,2 кг, т. кип. 36°; б) нагреванием 12 час. до 100° смеси 68 г  $C_2H_5ONa$ , 170 мл спирта и 63 г  $CH_2=CHCl$ . Выход 60 г; в) нагреванием 100° 450 мл спирта, 46 г Na и 99 г  $CH_3CH_2CH_2Cl$ . Выход 65 г; г) 248 г  $CH_3CHCl_2$  вносят в р-р 115 г Na в 1150 мл спирта, нагревают до 120°. Выход 160 г; д) над 40 г 10%-ного Pd/асбест пропускают при 270° 50 г в 1 час  $CH_3CH(OC_2H_5)_2$ . По методу (а) из 1 л  $C_2H_5OH$  и 25 г КОН получен 1 кг I, R =  $n-C_3H_7$ , т. кип. 65°. Из 1250 г  $C_2H_5OH$  (10 г КОН, 15 ат  $C_2H_2 + N_2$ , 150°) получено 1280 г I, R =  $n-C_4H_9$ , т. кип. 93°. Смесью паров  $n-C_4H_9OH$  и  $C_2H_2$  (2:1) проводят над  $NaOH$  (265°, 50 час-1), выход I, R =  $n-C_4H_9OH$ , 100%. Далее производятся I, полученные методом (а) (даны R, исходное в-во в г, выход I в г, т. кип. в °C/мм):  $(CH_3)_2CHCH(CH_3)$ ,  $(CH_3)_2CHCH(ONH_2)CH_3$ , 200 (Na, 160°), 175, 36—38/60 и 109—112/760;  $n-C_6H_{13}$ ,  $C_6H_{13}OH$ , 450 (KOH, 150°/15 ат), 520, 75/5;  $n-C_4H_9CH(C_2H_5)CH_2$ ,  $C_4H_9CH(C_2H_5)CH_2OH$ , 400, (KOH, 160°), 225, 74—76/12;  $n-C_{18}H_{37}$ ,  $C_{18}H_{37}OH$ , 940 (KOH, 150°/10—15 ат), 1000, 190/10 и 174/1, т. пл. 29° (гидрирован в  $C_{18}H_{37}OC_2H_5$ , т. кип. 190°/10 мм, т. пл. 34°); *изо*- $C_8H_{17}$ , 55/760; *изо*- $C_4H_9$ , 83/760; *втор*- $C_4H_9$ , 30—33/55;  $n-C_5H_{11}$ , 111/760; *изо*- $C_5H_{11}$ , 112/760; *изо*- $C_6H_{13}$ , 40—42/14; *изо*- $C_7H_{15}$ , 50—55/14;  $C_6H_{13}CH(CH_3)CH_2$ , 72—75/12;  $n-C_{10}H_{21}$ , 120/12;  $(C_6H_{11})_2CH$ , 82—85/2;  $n-C_{12}H_{25}$ , 120/4;  $n-C_{14}H_{29}$ , 142/2;  $n-C_{16}H_{33}$ , 160/2; олеил, 170—180/1. Над 40 г 10%-ного Ag/асбест проводят при 280° 40—60 час.  $C_2H_5CH(OC_2H_5)_2$ , выход  $CH_3CH=CHOC_2H_5$  75%, т. кип. 69°. Также из  $(CH_3)_2C(OC_2H_5)_2$  (VIII) получено 60%  $CH_2=C(CH_3)OC_2H_5$ , т. кип. 62°. По методу (б) выход VIII 170 г из 230 г  $CH_2=CClCH_3$  (12 час., 180°), по методу (в) выход VIII 250 г из 509 г  $CH_3CHClCH_2Cl$ . Получены также (приведено в-во, метод, т. кип. в °C/мм):  $C_2H_5CH=CHOC_2H_5$ , (д) (Ag/кизельгур, 250°), 73—74/760;  $CH_3CH=C(CH_3)OC_2H_5$ , (б) (180°), 70—72/760;  $C_6H_5CH(OC_2H_5)=CH_2$ , (д) (Ag/УОЗ/ глина, 220°), 93—96/12,5. 5 г КОН и 1 кг  $HOCH_2CH_2OH$  насыщают  $C_2H_2$  при 120°, перегонкой выделяют 60 г II,  $n = 2$ , т. кип. 82°, 180 г  $(CH_2OCH=CH_2)_2$ , т. кип. 124°, и 460 г I, R =  $CH_2CH_2OH$ , т. кип. 135—140°. При 180° II  $n = 2$ , — главный продукт р-ции. I, R =  $N(OC_2H_5)_2$ , т. кип. 108°/12 мм;  $O(CH_2CH_2OCH=CH_2)_2$ , т. кип. 85°/12 мм;  $(CH_2OCH_2CH_2OCH=CH_2)_2$ , т. кип. 90—96°/1,2 мм, 1 кг  $C_2H_5OCH_2CH_2OH$ , 5 г КОН и  $C_2H_2$  (150°, 24 часа) дали 1,1 кг I, R =  $CH_2CH_2OC_2H_5$ , т. кип. 126°; с выходом 60% он получен также из  $CH_3CH(OC_2H_5)_2$  (Pt/асбест, 260°). 104 г

$HOCH_2CH_2OC_2H_5$  и 20 г  $(C_2H_5CH(CH_3)COO)_2Zn$  винилируют при 150—170°, выход I, R =  $CH_2CH_2OC_2H_5$ , 56 г, т. кип. 40—41°/0,2 мм. Получены также эфиры  $ROCH_2CH_2OCH=CH_2$  (приводятся R, т. кип. в °C/мм):  $CH_3$ , 108—109/760;  $CH_2=CHCH_2$ , 61/2;  $C_6H_5$ , 122/16, т. пл. 26°;  $n-C_6H_{13}$ , 113—115/2;  $n-C_3H_7C_6H_4$ , 133/16; 2,5-( $CH_3$ )<sub>2</sub>- $C_6H_3$ , 126—127/10;  $n-C_4H_9C_6H_4$ , 137—139/15; *n-изо*- $C_4H_9C_6H_4$ , 130/4; 130/4; *n-трет*- $C_4H_9C_6H_4$ , 126—127, 10; *n*-диизобутилфенил, 156—159/1;  $n-C_{12}H_{25}C_6H_4$ , 195—198/4;  $n-C_{18}H_{37}C_6H_4$ , 208—212/0,6;  $\beta-C_{10}H_7$ , 158—160/2, т. пл. 65°. 1,3-( $CH_2=CHOC_2H_5CH_2O$ )<sub>2</sub> $C_6H_4$ , т. кип. 216—220°/2 мм. Из 500 г  $CH_3(OC_2H_5)_2OH$ , 15 г безводн.  $(CH_3COO)_2Cd$  и  $C_2H_2$  (180°, 2 часа) получено 250 г I, R =  $(CH_2CH_2O)_2CH_3$ , т. кип. 78—80°/18 мм. I, R =  $(CH_2CH_2O)_2C_2H_5$ , т. кип. 90—92°/16 мм; I, R =  $(CH_2CH_2O)_2C_3H_7$ , т. кип. 110—120°/10 мм. I, R =  $(CH_2)_2OC_2H_5$ , т. кип. 55°/3 мм.  $CH_2=CHO(CH_2)_2OCH=CH_2$ , т. кип. 60—65°/20 мм,  $CH_2=CHO(CH_2)_2CH(C_6H_{13})OCH=CH_2$ , т. кип. 203—205°/2 мм. От 1080 г бутандиола-1,3 и 168 г КОН отгоняют воду, остаток нагревают с 320 г  $CH_2=CHBr$  при 150° 3 часа. Выход моновинилового эфира бутандиола-1,3 175 г, т. кип. 117—120°. 1 кг глицерина, 10 г КОН и  $C_2H_2$  (160—180°, 20 час.) дали 250 г в-ва  $C_6H_{10}O_3$ , т. кип. 65—67°/2 мм (моновиниловый эфир глицерина или 1,2-этил идиленглицерин). Получены виниловые эфиры (даны спирт, т. кип. эфира в °C/мм): 1,2-метилглицерин, 53/10; 1,2-этилглицерин, 56/9; изопропилглицерин, 57/10; бензилглицерин, 120/2. 88 г диацетата глицерина, 7 г нафтената Zn и  $C_2H_2$  (170°) дали фракцию (т. кип. 64—66°/0,4 мм) дивинилового эфира моноацетата глицерина (IX) с примесью моновинилового эфира диацетата глицерина (X) и фракцию (т. кип. 72—80°/0,2 мм) X с примесью IX. 50 г  $\beta$ -диакетонфруктозы, 1,5 г КОН насыщают  $C_2H_2-N_2$  (150—160°, 18 час.) и перегоняют в вакууме. Выход винилового эфира  $\beta$ -диакетонфруктозы 50 г, т. кип. 130—134°/3—4 мм, т. пл. 43—45°. Виниловый эфир III, т. кип. 104—122°/1 мм, 1,25 л  $CH_3OH$ , 470 г  $C_6H_5ONa$  и 50 г  $C_6H_5ONa$  насыщают при 180°  $C_2H_2-N_2$  до поглощения 130 г и перегоняют. Выход I, R =  $C_6H_5$ , 480 г, т. кип. 155—156°, 54—55°/17 мм. По методу (д) из  $C_6H_5OH$  и  $C_2H_2$  (2:1) получают  $((CH_3COO)_2Zn/C$  или  $(CH_3COO)_2Cd/C$ , 270°, скорость подачи 50 час-1), 20 г I, R =  $C_6H_5$ , в час. 390 г  $o-C_6H_4C_6H_4ONa$ , 2 л спирта и 187 г  $CH_2=CHCl$  нагревают при 180° до нейтр. р-ции и выделяют I, R =  $o-C_6H_4C_6H_4$ , т. кип. 168—170°, 65°/20 мм. I, R =  $m-C_6H_4C_6H_4$ , т. кип. 175—177°, 74°/20 мм; I, R =  $p-C_6H_4C_6H_4$ , т. кип. 75°/18 мм; I, R = *n-трет*- $C_4H_9C_6H_4$ , т. кип. 112—113°/20 мм. 1170 г *n-изо*- $C_6H_{13}C_6H_4ONa$ , 2350 мл  $CH_3OH$  и 50 г КОН насыщают  $C_2H_2$  при 150—160°, выход I, R = *n-изо*- $C_6H_{13}C_6H_4$ , 705 г, т. кип. 91—93°/1 мм; R = *n-изо*- $C_8H_{17}C_6H_4$ , т. кип. 107—110°/2 мм; I, R =  $o-C_6H_4C_6H_4$ , т. кип. 88°/25 мм; I, R =  $n-C_6H_4C_6H_4$ , т. кип. 89°/18 мм. В автоклав с 240 г 2,4- $Cl_2C_6H_3ONa$  и 10 г  $(CH_3COO)_2Zn$  подают  $N_2$  до 5 ат, а затем  $C_2H_2$  до 15 ат и винилируют при 180°. Выход I, R = 2,4- $Cl_2C_6H_3$ , 220 г, т. кип. 104—105°/14 мм. Получены I (даны R, т. кип. в °C/мм): 2,4,6- $Cl_3C_6H_3$ , 117—118/14, т. пл. 36—38°; пентахлорфенил, 137—139/1,3, т. пл. 91—93°;  $C_6H_5CH_2$ , 88—92/25;  $n-C_6H_4CH_2$ , 99—101/10;  $C_6H_5CHCH_3$ , 244/760, 70—73/14;  $C_6H_5CH_2CH_2$ , 95—97/20;  $C_6H_5CH(CH_3)CH_2$ , 89—92/10;  $C_6H_5(CH_2)_3$ , 120—122/12;  $(C_6H_5)_2CH$ , 120/15;  $\alpha-C_{10}H_7$ , 264/760, 136/18, т. пл. 33° (из  $\alpha-C_{10}H_7OK$  и  $CH_2=CHCl$  в спирте при 180°);  $\beta-C_{10}H_7$ , 264/760, 147/21, т. пл. 35° (из  $\beta-C_{10}H_7ONa$ , КОН и  $C_2H_2$  в  $CH_3OH$ );  $\beta$ -тетралил, 143/18;  $\beta$ -декалил, 118—121/12; антралил, 175—185/4, т. пл. 47° (300 г антрона в 2 л толуола и 30 г стеарата Zn насыщают  $C_2H_2-N_2$  (3:1) при 180—190°, 25 час.); *цикло*- $C_6H_{11}$ , 147/760, 53—55/15; *4-н*- $C_4H_9C_6H_{10}$ -*цикло*, 98—102/4; 4-диизобутилциклопентан, 138—140/2; 4-*н*- $C_{12}H_{25}C_6H_{10}$ -*цикло*, 164—167/1,5; 4- $C_6H_{11}C_6H_{10}$ -*цикло*, 117—121/4,5; *цикло*- $C_6H_{11}CH_2$ , 46—47/5; *цикло*- $C_6H_{11}CHCH_3$ , 68—69/15; *цикло*- $C_6H_{11}CH_2CH_2$ ,



93—95/25; β-декалимметилден, 117—121/4; 2-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH-5-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 98—100/14 (500 г тимолола и 15 г Na в 1 л *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, 180°); 2-CH<sub>3</sub>-5-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 99—102/16; C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>, 78—80/2 (из терпинеола); борнил, 72—74/2; изоборнил, 66—71/2; ментил, 95—96/17. Виниловый эфир дипентенилкарбинола, т. кип. 79—81°/1 мм (карбинол получен из дипентена, CO и H<sub>2</sub> с последующим гидрированием образовавшегося альдегида), гидрируется над Ni/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 100°/200 ат в этиловый эфир дипентенилкарбинола, т. кип. 79—81°/1 мм. Виниловый эфир камфанкарбинола (карбинол получен из камфена, CO и H<sub>2</sub>), т. кип. 122—125°/29 мм. I, R = дигидроабетирил, т. кип. 178—183°/2 мм. Бис-виниловый эфир резорцина, т. кип. 104°/24 мм; бис-виниловый эфир гидрохинона, т. кип. 107°/23 мм. В 0,7 кг IV, R = R' = CH<sub>3</sub>, растворяют 7 г Na (110°, ток N<sub>2</sub>) и насыщают C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> при 130—140°. Выход V, R = R' = CH<sub>3</sub>, 600 г, т. кип. 38—41°/23 мм. Получены V (приведены R, R', т. кип. в °C/мм): C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, 46—47°/12; *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, H, 70—72/3; *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, 100—102/10. CH<sub>3</sub>=CHOSCH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, т. кип. 112—115°/24 мм. 1050 г диэтанол-амина, 30 г КОН в 1 л C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH винилируют C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> (2:1) при 150°/15—20 ат, получают 400 г V, R = H, R' = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, т. кип. 102—106°/8 мм. Бис-виниловый эфир триэтанол-амин, т. кип. 124—128°/8 мм. В автоклав с 1,5 кг C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, 1,8 л C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH и 70 г КОН подают 10 ат N<sub>2</sub>, затем 10 ат C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> и насыщают смесь C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> при 150—160°. Выход V, R = H, R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 1,6 кг, т. кип. 128—132°/9—10 мм, гидрируется (Ni, 70°, 60 ат H<sub>2</sub>) в C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, т. кип. 132—136°/14—15 мм. Из соответствующих IV получены V (приводятся R, R', т. кип. в °C/мм): *m*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, H, 142—145/11; *m*-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, H, 234—237/14; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 155—160/3; C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 177—118/4; *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 148—151/10 (гидрируется в C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>N(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, т. кип. 156—159/12 мм); RR' = N-пирролидил, ~ 80/16; RR' = N-(α-пирролидонил), 128—133/3; RR' = N(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub> цикло, 103—105/15; RR' = N-пергидрокарбазол, 155—160/3. Бис-виниловый эфир N,N-ди-(β-оксипропил)-анилина, т. кип. 142—143°/3 мм; бис-виниловый эфир N,N-ди-(β-оксипропил)-м-хлоранилина, т. кип. 198—201°/12 мм гидрирован в *m*-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, т. кип. 187—189°/12 мм. 500 г C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH и 30 г (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Cd в 600 мл C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH обрабатывают C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, получают 1-фенил-2-метилоксазолидин, т. кип. 249°, т. пл. 60°. 120 г 3-окситетрагидрофурана и 2 г КОН обрабатывают C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> при 160—170°, получают 110 г I, R = 3-фуранидил, т. кип. 49°/18 мм, гидрируется в 3-этоксифуранидин, т. кип. 140°. Также получают I, R = 2,5-диметилфуранидил-3, т. кип. 64—66°/18 мм, и I, R = 4-метоксифуранидил-3, т. кип. 82—83°/34 мм. Из тетрагидрофурурилового спирта и C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (Na, 140°) получен I, R = тетрагидрофурурил, т. кип. 160—164°, 56—58°/13 мм. Обработкой I HCl-газом при 0° получены: VI, X = Cl (приводятся R, т. кип. °C/мм): C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, 92—95/760 (VIa); *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, 38/14; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 79—81/12. К 93 мл C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH добавляют несколько капель конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, затем при 30° 72 г Ia, выделяют 130 г VI, R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, X = *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O, т. кип. 151—152°. Аналогично получают VI, R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, X = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O, т. кип. 102°, и VI, R = *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, X = *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O, т. кип. 183—184°, 73/14 мм. Далее приведены R и X в VI, т. кип. в °C/мм, в скобках исходные в-ва и условия р-ции: C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, ОСН<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl, 54—55/10 (НОСН<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl в эфире + несколько капель SOCl<sub>2</sub> и Ia, 15°); C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, ОСн<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, 200—202/760 и 83—84/10,5 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH в эфире и Ia с добавкой VIa, 15°); C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, ОСн<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>цикло, 72—73/10 (р-р HCl-газа в Ia и C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH, 30°; выделена примесь VI, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, X = ОСн<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, т. кип. 136°/11 мм); C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>, *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O, 135—138/17 (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH + следы BF<sub>3</sub> и I, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>, 40°); C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, ОСн(CH<sub>3</sub>)COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, 76/10 (Ia и CH<sub>3</sub>CHONCOOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>). Из 150 г Ia + 5 г VIa в 70 мл эфира и 62 г НОСН<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH при 30° получено 100 г (CH<sub>2</sub>ОСн(CH<sub>3</sub>)ОС<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, т. кип. 97°/13 мм.

К 120 мл спирта или CH<sub>3</sub>OH + 4 г отбеливающей земли прибавляют при 30° 172 г CH<sub>3</sub>CH=CHOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, выделяют C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CH(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, т. кип. 124°, или C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CH(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, т. кип. 96°. К 60 г CH<sub>3</sub>COOH + несколько капель H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> прибавляют при 20° 72 г Ia, выход VI, R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, X = ОСОСН<sub>2</sub>, 120 г, т. кип. 128—130°. Приводятся другие VI (даны R, X, т. кип. в °C/мм, в скобках исходные в-ва и условия р-ции): C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, ОСОН, 73—74/760 (Ia и НСОН); *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, ОСОСН<sub>2</sub>, 163/760 (I, R = C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, и CH<sub>3</sub>COOH); *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, ОСОСН<sub>2</sub>Н<sub>7</sub>-н, 78—80/10 (I, R = C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, и *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>COOH); C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, ОСОСН<sub>2</sub>ОН-о, 84—85/0,025 (80 г о-НОС<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOH и 40 г Ia + 3 г VIa, 20—55°); *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, ОСОСН<sub>2</sub>ОН-о, 92—93/0,006 (I, R = *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, и *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>COOH). К 18 г CH<sub>3</sub>COOH + 3 г NaHSO<sub>4</sub> добавляют при 20—25° 26 г C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CH=CHOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, выход CH<sub>3</sub>COOSCH(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-н 30 г, т. кип. 55—56°/16,5 мм. 29 г I, R = CH<sub>3</sub>, нагревают с 13 г HCN и 50 мл C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N (200°, 6 час., N<sub>2</sub>), получают 12 г VI, R = CH<sub>3</sub>, X = CN, т. кип. 118°. Аналогично получают VI, X = CN (приведены R, т. кип. в °C/мм, в скобках исходные в-ва и условия р-ции): C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (Ia, 200°, 6 час.); *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, 70/20 (I, R = C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, в тетрагидрофуране, 250°, 6 час.); *изо*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, 72/33; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-цикло, 85/0,5 (I, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 100°, 12 час. и 150°, 24 часа); β-декал, 102—103/0,5. Омылением VI, X = CN, водн. КОН получают CH<sub>3</sub>CH(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)COOH, т. кип. 100°/16 мм, CH<sub>3</sub>CH(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)COOH, т. кип. 77—78°/0,5 мм. Гидрированием VI, X = CN, в присутствии NH<sub>3</sub> (Ni, 225°, 200 ат H<sub>2</sub>) получают CH<sub>3</sub>CH(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> (т. кип. 118°) в смеси с (CH<sub>3</sub>CH)OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, т. кип. 111—112°/37 мм; CH<sub>3</sub>CH(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, т. кип. 69°/35 мм. 72 г Ia, 34 г жидкого NH<sub>3</sub>, 40 мл спирта, 1 г CuCl и 2 г NH<sub>4</sub>Cl нагревают при 250°, получают 24 г VII, т. кип. 174°, 71—72°/18 мм; пикрат, т. пл. 164°. 360 г Ia, 136 г NH<sub>3</sub> и 20 г скелетного Ni нагревают 30 час., 260°, выделяют 170 г CH<sub>3</sub>CONHC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, т. кип. 104—105°/18 мм. Р-р 5,8 г ZnO в 290 г *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>COOH разбавляют 350 мл толуола и насыщают C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> при 180°/25 ат. Получают 300 г I, R = СОС<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-н, т. кип. 134°. Приводятся R в I, т. кип. в °C/мм: *n*-C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>CO, 94/12; *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)CO, 128—130/20; *n*-C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>CO, 123/14; *n*-C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>CO, 150/3; *n*-C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>CO, 178/2; олеил, 175/2. От 0,5 кг пальмитиновой к-ты и 10 г ZnO отгоняют воду, насыщают C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> 5 час. при 160°/20 ат и извлекают 0,3 л лигроида I, R = C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>CO, т. кип. 165/2 мм. Р-р 6 г CdO в 300 г C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH и 0,6 л толуола насыщают C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> (2:1) при 185°/15 ат. Выход I, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO, 350 г, т. кип. 72—74°/3 мм. Приводятся R в I, т. кип. в °C/мм: цикло-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>CO, 113—115/3; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>CO, 88—90/4; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH=CHCO, 133/4; о-CH<sub>3</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CO, 147—149/5; о-CH<sub>3</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CO, 173/3; α-C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>CO, 147—152/5; β-C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>CO, 153/4. Виниловый эфир абетинового к-ты, т. кип. 196—198°/2 мм. Г. Кондратьева

39533. Винилирование. II. Серусодержащие винильные соединения. Реппе и др. (Vinylisierung. II. Schwefelhaltige Vinylverbindungen. Reppe Walter und Mitarbeitern), Liebig's Ann. Chem., 1956, 601, № 1-3, 111—128 (нем.)

В присутствии щел. агентов C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> присоединяет меркаптаны, образуя сульфиды CH<sub>2</sub>=CHSR (I), которые получают также при действии меркаптидов на в-ва типа CH<sub>2</sub>=CHCl (II), CH<sub>2</sub>ClCH<sub>2</sub>Cl и CH<sub>3</sub>CHCl<sub>2</sub>. При недостаточном избытке C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, особенно в присутствии Zn<sup>2+</sup> и Cd<sup>2+</sup>, наряду с I образуются производные RSCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SR' (III), а в присутствии солей Cu и Hg — тиоацетали CH<sub>3</sub>CH(SR)<sub>2</sub> (IV). При р-ции H<sub>2</sub>S и C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (в р-ре KHS, 100°/10—20 ат) получается тример CH<sub>3</sub>CHS или (без давления, 130°) I, R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (Ia), III, R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SH. I менее реакционноспособны, чем CH<sub>2</sub>=CHOR; они восстанавливаются в меркаптаны, полимеризуются под влиянием SO<sub>2</sub>, BF<sub>3</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, перекисей, окисляются H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в сульфоксиды CH<sub>2</sub>=CHSOR (V) и сульфоны CH<sub>2</sub>=CHSO<sub>2</sub>R (VI). Р-ция I с NaHSO<sub>3</sub> дает соли RSCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>Na (VII), р-ция с H<sub>2</sub>S — суль-

фиды  $S(CH_2CH_2SR)_2$  (VIII). Не удается получить аддукты I с галогенидами, HCl, галогидангидридами, окислительными соединениями, аминами. V и VI более активные, чем I, присоединяют  $R'SH$ ,  $R'SO_2H$ ,  $NaHSO_3$ ,  $R'_2NH$ , образуя сульфиды  $RSOCH_2CH_2X$  (IX) и сульфоны  $RSO_2CH_2CH_2X$  (X), где  $X = SR'$ ,  $SO_2R'$ ,  $SO_3Na$ ,  $NR'_2$ . При р-ции с  $H_2S$  V и VI дают  $S(CH_2CH_2SOR)_2$  и  $S(CH_2CH_2SO_2R)_2$ . VI реагируют также с  $NH_3$ , давая амины  $NH(CH_2CH_2SO_2R)_2$  с  $CO(NH_2)_2$ , образуя  $N(CH_2CH_2SO_2R)_3$ , и с нитропарафинами, превращаясь в соединения вида  $(RSO_2CH_2CH_2)_2CHNO_2$ . Исследованы также превращения этиленсульфида (XI) и пропиленсульфида (XII), которые реагируют с  $RSH$ ,  $H_2S$  и аминами аналогично I. Все серосодержащие винильные соединения вызывают сильные экзотермические реакции с  $C_2H_2$  (2:1) до 10 ат, нагревают до 160°, охлаждают и повторяют операцию до полного насыщения. Получают 200 г Ia, т. кип. 91°, и 300 г II,  $R = R' = C_2H_5$ , т. кип. 90–95/24 мм. Получены I (даны R, т. кип. в °C/мм, в скобках исходные в-ва и условия р-ции):  $n-C_4H_9$ , 141/760 ( $C_4H_9SH$  в толуоле,  $KOH$ ,  $C_2H_2$ , 130°);  $n-C_8H_{17}$ , 183–185/2, т. пл. 33–34° ( $C_8H_{17}SH$  в  $C_4H_9OH$ ,  $KOH$  +  $C_5H_5N$ ,  $C_2H_2$ , 120°);  $n-C_8H_{17}$ , 106–107/13;  $n-C_{12}H_{25}$ , 128–130/3;  $CH_3COOC_2H_5$ , 93–96/1,5 ( $CH_3COOC_2H_5$ );  $C_6H_5$ , 69–70/4; ( $C_6H_5SH$  в  $C_4H_9OH$ ,  $KOH$ ,  $C_2H_2$ -N<sub>2</sub> (2:1), 160°; в присутствии ацетата  $Zn$  образуется III,  $R = R' = C_6H_5$ , т. пл. 70°);  $n-CH_3C_6H_4$  (16), 212/760 и 95/10 ( $n-CH_3C_6H_4SH$  в  $C_4H_9OH$ ,  $KOH$ , 7 ат, затем  $C_2H_2$  до 20 ат, 150°); с ацетатом  $Zn$  получен III,  $R = R' = n-CH_3C_6H_4$ , т. кип. 185–196°/3–4 мм, т. пл. 81°;  $o-CH_3C_6H_4$ , 98–100/14;  $4-Cl-2-CH_3C_6H_4$ , 123/11;  $3,4-Cl_2C_6H_3$ , 133–136/8;  $4-Cl-2,5-(CH_3)_2C_6H_3$ , 111–112/4;  $C_6H_5CH_2$ , 73/3;  $\beta-C_{10}H_7$ , 124–126/1, т. пл. 20–21°;  $8-Cl-C_{10}H_6$  ( $\beta$ ), 148–150/0,7; 2-бензтиазолил, 137–138/2, 16 (200 г) получен также нагреванием II с  $n-CH_3C_6H_4SH$  (250 г) и  $C_4H_9O$  в  $C_4H_9OH$  при 170°. 16 с  $C_6H_5COCl$  (200°) дает  $C_6H_5COSC_6H_4CH_3$ -n, т. кип. 185–189°/9 мм, т. пл. 75°. 50 г дитиорезорцина, 120 мл  $C_4H_9OH$ , 4 г  $KOH$ , 1 г  $C_5H_5N$  и 0,2 г гидрохинона при 140–155° (7 час.) дали с  $C_2H_2$  35 г м-фенилен-бис-винилсульфида, т. кип. 138°/8 мм, 50 г  $C_6H_5SH$  и 3 г  $CuCl$  насыщают  $C_2H_2$  при 60°/15–25 ат.; выход IV,  $R = C_6H_5$ , 50 г, т. кип. 135–136°/0,3 мм. IV,  $R = C_2H_5$ , т. кип. 73°/19 мм; IV,  $R = n-CH_3C_6H_4$ , т. пл. 79–80°; IV,  $R = C_6H_5CH_2$ , т. кип. 168°/0,5 мм. K 50 г Ia в 60 мл ацетона прибавляют (0–5°) 64 г 30%-ной  $H_2O_2$ , через 12 час. при 0°, затем 24 часа, 20°, выделяют V,  $R = C_2H_5$  (Va), масло. Также получен V,  $R = 8-Cl-C_{10}H_6$  (a), I,  $R = C_{12}H_{25}$ , окисляют 5%-ным  $NaOCl$  при 80°; V,  $R = n-C_{12}H_{25}$ , т. пл. 43–45°. Также получены V,  $R = n-C_{18}H_{37}$ , т. пл. 59°, и V,  $R = n-CH_3C_6H_4$ , масло (12%-ный  $NaOCl$ , 90°). Смесь 40 г Ia, 2 г  $C_5H_5N$  и 120 г 30%-ной  $H_2O_2$  перемешивают при 80°, получают VI,  $R = C_2H_5$ , масло. Также получены VI,  $R = n-C_{18}H_{37}$ , т. пл. 57–59° (4 часа, 85°); VI,  $R = n-CH_3C_6H_4$  (Via), т. кип. 175–180°/12 мм (разл.), т. пл. 65–66° (нагревают до бурной р-ции, затем кипятят 1 час); другие VI (приведены R, т. пл. в °C):  $C_6H_5$ , 70–71;  $o-CH_3C_6H_4$ , 60;  $2,5-(CH_3)_2-4-ClC_6H_3$ , 102;  $\beta$ -нафтил, 94. Перемешиванием смеси I,  $R = n-CH_3C_6H_4$ , и  $n$ -тиокрезол получен этилен-бис- $n$ -толилдисульфид, т. пл. 81°. Аналогично получены (даны в-во, т. кип. в °C/мм):  $C_2H_5SCH_2CH_2SC_6H_4CH_3$ -n, 114/2;  $C_2H_5SCH_2CH_2SC_6H_4-4-Cl-2,5-(CH_3)_2$ , 156–159/2;  $n-CH_3C_6H_4SCH_2CH_2SC_6H_4\beta$ , т. пл. 76; этилен- $n$ -толил-1-антрахинонилдисульфид, желто-зеленый порошок; этилен- $n$ -толил-2-антрахинонилдисульфид, желто-коричневый порошок;  $CH_2SCH_2CH_2SC_6H_4CH_3$ -n, т. пл. 100° (из  $HSCH_2CH_2SH$  и I,  $R = n-CH_3C_6H_4$ , при 150°). Из соответствующих V и тиокрезол получены IX,  $X = SC_6H_4CH_3$ -n (приведены R, т. пл. в °C, в скобках условия (р-ции):  $C_2H_5$ , масло (добавка  $CH_3ONa$ , 100°);  $n-CH_3C_6H_4$ , масло; 8-хлорнафтил (a), 30°. Р-цией с Via получены X,  $R = C_6H_4CH_3$ -n (даны X, т. пл. в °C,

в скобках условия р-ции):  $C_2H_5S$ , 84–85 (избыток  $C_2H_5SH$ , добавка  $CH_3ONa$ , нагревание 20 час.);  $n-CH_3C_6H_4S$ , 83–84 (кипение  $CH_3C_6H_4SH$  и Via в толуоле);  $2-CH_3-4-ClC_6H_3S$ , 79–80;  $\alpha$ -(8-хлорнафтил)-меркапто, 172–174; 2-бензтиазолилмеркапто, 163–164; 1-антрахинонилмеркапто, > 290; 2-антрахинонилмеркапто, 253;  $o-NH_2C_6H_4S$ , 105 (добавка K, 150°);  $C_2H_5SO_2$ , 136 (кипение 2 часа 23 г  $C_2H_5SO_2Na$ , 18 г HCl и 36 г Via);  $n-CH_3C_6H_4SO_2$ , 200–201 (кипение 7 час. 45 г Via и 45 г  $n-CH_3C_6H_4SO_2Na$  с 55 г  $C_5H_5N$ , 59 г HCl и 250 мл воды);  $3-CH_3CONH-4-CH_3C_6H_3SO_2$ , 238;  $\beta-C_{10}H_7SO_2$ , 202. м-Фенилен-бис-( $\beta$ - $n$ -толилсульфонэтил)-дисульфид, т. пл. 243° (из м-фенилендисульфидовой к-ты и Via). Кипящий р-р 10 г Via и 0,5 г  $C_2H_5ONa$  в 60 мл толуола насыщают  $H_2S$ , выход  $S(CH_2CH_2SO_2C_6H_4CH_3-n)_2$  8 г, т. пл. 163°. X,  $R = n-CH_3C_6H_4$ , X =  $SCH_2COOH$ , т. пл. 146° (из Via и  $HSCH_2COOH$ ). 100 г I,  $R = C_{18}H_{37}$ , и 240 г 40%-ного  $NaHSO_3$  кипятят 8 час., получают VII,  $R = C_{18}H_{37}$ . Также получены VII,  $R = n-CH_3C_6H_4$ , т. разл. 170°; IX,  $R = n-C_{12}H_{25}$ , X =  $SO_3Na$  (из V,  $R = n-C_{12}H_{25}$ ); X,  $R = n-C_{12}H_{25}$  (из VI,  $R = C_{12}H_{25}$ ); X,  $R = C_{12}H_{37}$ , X =  $SO_3Na$ , т. разл. > 225°; X,  $R = n-CH_3C_6H_4$ , X =  $SO_3Na$ , т. пл. ~ 230°; X,  $R = \beta-C_{10}H_7$ , X =  $SO_3Na$ ;  $NaSO_3CH_2CH_2SO_2C_6H_4$  (мета)  $SO_2CH_2CH_2SO_3Na$  (из м-фенилен-бис-винилсульфона). Р-цией соответствующих V с аминами получены IX (приводятся R, X, т. пл. в °C, исходный амин):  $n-C_{12}H_{25}$ ,  $N(CH_3)_2$ , 66, 40%-ный водн.  $(CH_3)_2NH$  (нагревание 80°);  $n-C_{18}H_{37}$ ,  $N(CH_3)_2$ , 74, водн.  $(CH_3)_2NH$ ; (окислен  $KMnO_4$  в X,  $R = n-C_{18}H_{37}$ , X =  $(CH_3)_2N$ , т. пл. 60–62°);  $n-CH_3C_6H_4$ ,  $N(C_2H_5)_2$ , масло; оксалат, т. пл. 161°;  $(C_2H_5)_2NH$  (длительное кипение с добавкой K);  $n-C_{18}H_{37}$ ,  $NHCH_2CH_2SO_3Na$ , —,  $NH_2CH_2CH_2SO_3Na$  (нагревание в разб. водн. р-ре, 85°);  $n-C_{18}H_{37}$ ,  $CH_3NCH_2CH_2SO_3Na$ , 165–166,  $CH_3NHCH_2CH_2SO_3Na$  (длительное нагревание при 95° в водн. р-ре). Р-цией 20–100 г Via с аминами получены X,  $R = n-CH_3C_6H_4$  (перечисляются X, т. пл. в °C, исходный амин):  $(CH_3)_2N$ , масло, 40%-ный водн.  $(CH_3)_2NH$  [кипение 12 час., прониравая  $HNO_3$  +  $H_2SO_4$  при 0° в X,  $R = 3-NO_2-4-CH_3C_6H_3$ , X =  $(CH_3)_2N$ ; последний восстановлен Fe + HCl до X,  $R = 3NH_2-4-CH_3C_6H_3$ , X =  $(CH_3)_2N$ , т. пл. 112°];  $(C_2H_5)_2N$ , масло; оксалат, т. пл. 166°;  $(C_2H_5)_2NH$  (кипение 30 час., получен также из  $n-CH_3C_6H_4SO_2H$ ,  $(C_2H_5)_2NH$  и  $C_2H_2$  в ксилоле с добавкой  $ZnO$  или  $CdO$  при 130°/15 ат и из  $(CH_2SO_2-C_6H_4CH_3)_2$  и  $(C_2H_5)_2NH$  в спирте при 150°). Аналогично предыдущему получены X,  $R = 3-NO_2-4-CH_3C_6H_3$ , X =  $(C_2H_5)_2N$ , т. пл. 72°, и X,  $R = 3-NH_2-4-CH_3C_6H_3$ , X =  $(C_2H_5)_2N$ , масло; оксалат, т. пл. 172°. Бромированием последнего в  $CH_3COOH$  получен X,  $R = 3-NH_2-4-CH_3-5-BrC_6H_2$ , X =  $(C_2H_5)_2N$ ; оксалат, т. пл. 121°;  $(C_4H_9)_2N$ ; оксалат, т. пл. 173°;  $n-(C_4H_9)_2NH$  (30 час. кипения); X,  $R = 3-NO_2-4-CH_3C_6H_3$ , X =  $(C_4H_9)_2N$ , т. пл. 34–35°; X,  $R = 3,5-(NO_2)_2-4-CH_3C_6H_2$ , X =  $(C_4H_9)_2N$ , т. пл. 135°;  $NHC_6H_4CH_3$ -o, 72,  $o-CH_3C_6H_4NH_2$  (100°, 30 час.);  $C_2H_5NC_6H_5$ , 72,  $C_2H_5NHC_6H_5$ ;  $C_2H_5NC_6H_4$ -m, 70,  $C_2H_5NHC_6H_4CH_3$ -m;  $HOCH_2CH_2NC_6H_4$ , 98,  $HOCH_2CH_2NH-C_6H_5$ ;  $HOCH_2CH_2NC_6H_4CH_3$ -m, 80,  $HOCH_2CH_2NH-C_6H_4CH_3$ -m;  $n-NO_2C_6H_4NH_2$ , 168–170,  $n-NO_2C_6H_4NH_2$  (кипение 12 час., в абс. ксилоле, добавка K; X,  $R = n-CH_3C_6H_4$ , X =  $NO_2C_6H_4NCOCH_3$ , т. пл. 170°, восстановлен Fe + HCl в X,  $R = CH_3C_6H_4$ , X =  $NH_2C_6H_4NCOCH_3$ , т. пл. 139°);  $m-NO_2C_6H_4NH_2$ , 147;  $C_6H_5NC_6H_4NCOCH_3$ -n, 158,  $C_6H_5NHC_6H_4NCOCH_3$ -n (130°, 24 часа, толуол, добавка  $KOH$ );  $(C_6H_5)_2N$ , 180,  $(C_6H_5)_2NH$ ;  $n-CH_3CONHC_6H_4NH_2$ , 136,  $n-CH_3CONHC_6H_4NH_2$ ;  $n-NH_2C_6H_4NH_2$ , 95; хлоридрат, т. пл. > 220°;  $\alpha-C_{10}H_7NH_2$ , 88,  $\alpha-C_{10}H_7NH_2$  (10 час., 150°,  $(CH_3COO)_2Zn$ );  $\beta-C_{10}H_7NH_2$ , 127,  $\beta-C_{10}H_7NH_2$  (кипение 20 час. в  $CH_3OH$ );  $\beta-C_{10}H_7NC_2H_5$ , 145,  $\beta-C_{10}H_7NHC_2H_5$  в  $(C_6H_5CH_2)_2O$ , добавка  $C_5H_5N$ , 150, 10 час.;  $\beta-C_{10}H_7NC_6H_5$ , 188,  $\beta-C_{10}H_7NHC_6H_5$ ; 6- $NaSO_3C_{10}H_6NH$  (a), —, 6- $HSO_3$ -1- $NH_2C_{10}H_6$  (водн. р-р  $Na_2CO_3$ , 150°, 10 час.);  $C_{14}H_7O_2NH$ ,



173, 1-аминоантрахинон;  $C_{14}H_9O_2NCl$ , 157, 1-амино-4-хлорантрахинон;  $o-NH_2C_6H_4S$ , 105,  $o-NH_2C_6H_4HS$  (в абс. ксилоле, 150°, 12 час., добавка K);  $C_6H_5NHNH$ ; оксалат, т. пл. 164°,  $C_6H_5NHNH_2$ ; *цикло*- $C_6H_{10}N$ , т. кип. 195—205°/8 мм; хлоргидрат, т. пл. 226°, пиперидин (кипячение 6 час.);  $C_{12}H_9N$ , 162—163, карбазол (кипячение 50 час. в циклогексане, добавка K). 40 г VIa нагревают с 0,3 л 10%-ного водн.  $NH_4OH$  при 100°, получают *бис*-( $\beta$ -*n*-толисульфонэтил)-амин; хлоргидрат, т. пл. 200°; образуется также из  $n-CH_3C_6H_4SO_3H$ ,  $NH_3$  и  $C_2H_2$  в ксилоле (140°, 15 час., ZnO). 36 г VIa кипятят 30 час. с 30 г  $CO(NH_2)_2$  в воде. Выход три-( $\beta$ -*n*-толисульфонэтил)-амина 30 г, т. пл. 143°. 30 г соли  $(C_2H_5)_2NH$  и  $m-HO_2SC_6H_4SO_3H$ , 60 мл ксилола, 2 г  $(C_2H_5)_2NH$  и 1,5 г КОН насыщают  $C_2H_2$  при 160° 24 часа, получают *м*-фенилен-*бис*-( $\beta$ -диэтиламиноэтил)-сульфон; оксалат, т. пл. 145°. Из VI, R =  $C_2H_5$ , и пиперидина получен  $\beta$ -пиперидинодиэтилсульфон; оксалат, т. пл. 210°. К р-ру 2,5 г Na и 90 г  $CH_3NO_2$  в 90 мл  $CH_3OH$  добавляют 18 г VIa, тотчас подкисляют  $CH_3COOH$  и насыщают HCl, нейтрализуют  $NaHCO_3$ . Т-ра плавления 3-нитро-1,5-*бис*-(*n*-толисульфон)-пентана 139° (из  $CH_3OH$ ). Нагревают 300 г XI, 0,5 г гидрохинона и 930 г 90%-ного  $C_2H_5SH$  (20 час., 100—170°), выделяют 136 г  $HSC_2H_4CH_2SH$  (XIII), R =  $C_2H_5$ , т. кип. 37°/0,6 мм, и 60 г XIII, R =  $CH_2CH_2SC_2H_5$ , т. кип. 103—105°/0,6 мм. Также из XII (20 час., 100° и 10 час., 160°, добавка  $Cu_2O_7$ ) получены  $C_2H_5SCH_2CH(SH)CH_3$ , т. кип. 68—70°/0,8 мм, и  $C_2H_5SCH_2CH(CH_3)SCH(CH_3)CH_2SH$ , т. кип. 102—110°/0,6 мм. Р-р  $NaHSO_3$  и XI (50°, затем 100°) дают XIII, R =  $SO_3Na$ . Из 30 г XI и 23,5 г  $C_6H_5NH_2$  (16 час., 160°) или 93 г  $C_6H_5NH_2$  (20 час., 100—170°) получены соответственно  $C_6H_5N(CH_2CH_2SH)_2$ , т. кип. 171°/2,5 мм, и XIII, R =  $C_6H_5NH$ , т. кип. 118—119°/3 мм. Р-цией XI с аминами получены  $RCH_2CH_2SH$  (приведены R, т. кип. в °C/мм):  $(C_4H_9)_2N$ , 73—74° (вместе с XIII, R =  $CH_2CH_2N(C_4H_9)_2$ , т. кип. 129—130°/2 мм);  $n-C_{12}H_{25}NH$ , 141—143°/2,5;  $C_6H_5NCH_3$ , 116°/2,5;  $o-CH_3C_6H_4NH$ , 116°/3;  $\beta-C_{10}H_7NH$ , 184°/3; N-пиперидино, 50—51°/1,5 (вместе с XIII, R =  $CH_2CH_2NC_5H_{10}$ , т. кип. 110—113°/1,5). Из XII и аминов получены  $RNHCN(CH_3)CH_2SH$  (даны R, т. кип. в °C/мм):  $n-C_4H_9$ , 40—42°/0,8—1;  $C_6H_5$ , 95/1;  $C_6H_5CH_2$ , 92—94°/1; *цикло*- $C_6H_{11}$ , 66—68°/1 (в смеси с  $C_6H_{11}N(CH_2CH_3)_2$ , т. кип. 127°/1 мм). Г. Кондратьева

39534. Винилирование. III. Азотсодержащие винильные соединения. Реппе и др. (Vinylierung. III. Vinyl-Stickstoffverbindungen. Reppe Walter und Mitarbeitern), Liebigs Ann. Chem., 1956, 601, № 1-3, 128—138 (нем.)

Реакция  $C_2H_2$  с алифатич. аминами и первичными ароматич. приводит обычно к смолам; лишь некоторые  $RNH_2$  дают мономеры  $RNHCN=CH_2$  (I). Диариламины  $RR'NH$  образуют устойчивые амины  $RR'NCH=CH_2$  (II). Трет-амины дают при р-ции с  $C_2H_2$  и водой соединения типа  $(R_3NCH=CH_2)OH$ . Гетероциклич. соединения, содержащие в кольце NH-группу, дают стойкие N-винилпроизводные. Способны винилироваться также амиды карбоновых к-т, сульфокислот и лактамы. Винильные соединения легко гидрируются, окисляются и гидролизуются с отщеплением  $CH_3CHO$ , полимеризуются. N-винилпирролидон (III) полимеризуется в присутствии водн. р-ра сульфитов или  $H_2O_2$  и аминов; полимеризация N-винилкарбазола (IV) проходит под действием нагревания, кислых агентов ( $BF_3$ ,  $AlCl_3$ ,  $SO_2$  и др.), перекисей, в-в с развитой поверхностью. 1 кг  $C_2H_5NH_2$  и 10 г  $(CH_3COO)_2Zn$  насыщают  $C_2H_2$  (120°, 15 ат, 28 час.); выход I, R =  $C_2H_5$ , 380 г, т. кип. 46—47°. I, R =  $n-C_4H_9$ , т. кип. 101—102°; I, R =  $n-C_{12}H_{25}$ , т. пл. 55°; I, R =  $C_6H_5CH_2$ , т. кип. 70—73°/2 мм (образуется также дивинилбензотриамин, т. кип. 112—116°/2 мм); I, R = *цикло*- $C_6H_{11}$ , т. кип. 21°/2 мм ( $C_6H_{11}N(CH=CH_2)_2$ , т. кип. 60°/2 мм). 100 г  $(C_6H_5)_2NH$  и 1 г K (или 3 г

KOH) насыщают  $C_2H_2-N_2$  (2:1) при 180°, 20 ат; II, R = R' =  $C_6H_5$ , т. кип. 105—110°/1,2 мм, т. пл. 52—54°. Получены II (приведены R, R', т. кип. в °C):  $\beta-C_{10}H_7$ , 116—120°/1 мм;  $C_6H_5$ ,  $\alpha-C_{10}H_7$ , 168—170°/1;  $\beta-C_{10}H_7$ , 165°/1, т. пл. 79—82°;  $n-CH_3C_6H_4$ ,  $\alpha-C_{10}H_7$ , 161°/1, т. пл. 72—78°. 50 г пиррола и 1,5 г КОН насыщают  $C_2H_2$  при 190°, 20 ат, 68 час. Выход N-винилпиррола 23 г, т. кип. 122°. Смесь паров индола и  $C_2H_2$  и  $N_2$  проводят над 100 г Fe-катализатора при 300°/300—500 мм со скоростью 10 л/час. Т-ра кипения N-винилиндола 70—72°/1 мм. Из 265 г  $\alpha$ -метилиндола и 50 г КОН в 1 л  $n-C_4H_9OH$  ( $C_2H_2$ , 140°, 11 час.) дали 242 г N-винил- $\alpha$ -метилиндола, т. кип. 105°/2 мм, 0,5 кг карбазола, 0,9 кг декалина и 30 г КОН обрабатывают  $C_2H_2$  при 170° р-р привеса 85 г. Выход IV 520 г, т. кип. 175—178°/15 мм, 68—70°/0,02 мм, т. пл. 64°, гидрирован над Ni в  $\alpha$ -карбазол, т. пл. 69—71°. Получены другие II (даны р-ции): N-винил-1,2,3,4-тетрагидрокарбазол, 126—128°/0,5 (тетрагидрокарбазол, КОН в *цикло*- $C_6H_{12}$ , 20 ат,  $C_2H_2-N_2$ , 180°); N-винилфентиазин, т. пл. 78° (50 г фентиазина + 1 г  $NaNH_2$  в тетрагидрофуране (ТГФ), 25 ат  $C_2H_2-N_2$ , 60°); N-винилнафтофентиазин, т. пл. 82°; N-винилимидазол, 194/760, 80/10 (имидазол, ZnO, КОН в дioxane,  $C_2H_2-N_2$ , 130°); N-винилбензимидазол, 145—147°/12; пикрат, т. пл. 194° (1 кг бензимидазола, ТГФ, 10 г  $K_2ZnO_2$ , K, 25 ат  $C_2H_2-N_2$ , 140°); N-винил-2-метилбензимидазол, 152/1,5, т. пл. 36,5; пикрат, т. пл. 201—202°; N-винил-2-( $\gamma$ -оксипропил)-бензимидазол, 216—219°/10, т. пл. 112—114° [93 г 2- $\gamma$ -оксипропилбензимидазола, 10,5 г его K-соли, 4 г КОН, 2 г  $(CH_3COO)_2Zn$  в ТГФ, 24 ат  $C_2H_2-N_2$ , 140°]; N-винил-1',2'-нафто-4,5-имидазол, 224—227°/5; пикрат, т. пл. 210—211°; N-винилбензотриазол, 104—107°/0,5 (250 г бензотриазола, 52 г его K-соли, толуол,  $C_2H_2$ , 120°). 200 г  $CH_3CONHCH_3$  и 2 г K обрабатывают  $C_2H_2$  при 180° 48 час. Выход II, R =  $CH_3$ , R' =  $COCH_3$ , 75 г, т. кип. 64—66°/17 мм. II, R =  $C_6H_5$ , R' =  $CH_3CO$ , т. кип. 102—105°/1 мм, т. пл. 45° (200 г  $C_6H_5NHCOCH_3$  и 10 г его Na-соли, 15 ат  $C_2H_2-N_2$ , 150°); III, т. кип. 94—96°/13—14 мм (1 кг пирролидона, 26 г K,  $C_2H_2-N_2$ , 100°); N-винил-3-метилпирролидон, т. кип. 98—100°/13 мм; N-винил-5-метилпирролидон, т. кип. 124—126°/10 мм; N-винил-5-фенилпирролидон, т. кип. 186—188°/16 мм, т. пл. 56°; N-винил-3-бензилпирролидон, т. кип. 135—155°/0,8 мм;  $\beta$ -стирилпирролидон, т. кип. 188—193°/7 мм, т. пл. 61—62° (20 г  $C_6H_5C\equiv CH$ , 17 г пирролидона и 2 г его K-соли, 170°, 8 час.); винилнафтостирил, т. кип. 154—158°/1,5 мм, т. пл. 83—84° (25 г нафтостирила, 2 г пирролидил-K в толуоле, 15 ат  $C_2H_2-N_2$ , 145°); N-винилпиреридон, т. кип. 119—122°/12 мм, т. пл. 42° (250 г  $\alpha$ -пиперидона и 22 г K-соли пирролидона в толуоле,  $C_2H_2$ , 120°, 50 час.); N-винил- $\epsilon$ -каприлактам, т. кип. 117—119°/10 мм; N-винил- $n$ -каприлактам, т. кип. 87—90°/0,4 мм (350 г каприлактама, 35 г  $CH_3ONa$  в толуоле, 25 ат  $C_2H_2-N_2$ , 100°). 0,5 г 20%-ного  $(CH_3)_3N$  насыщают  $C_2H_2-N_2$  при 20 ат, 70°, отгоняют бутинол-3, в остатке р-р нейрина. Если в смесь перед р-цией добавить HCl или  $CO_2$ , образуется HCl-соль или карбонат нейрина. Также получены  $((C_2H_5)_3NCH=CH_2)Cl$  (пикрат, т. пл. 242°) и гидроокись винилметилпирролидиния (пикрат, т. пл. 254° [из N-метилпирролидина]). Из  $CN\equiv CCH=CH_2$  и 30%-ного водн. N-метилпирролидина с добавкой  $HC\equiv CCl$  (8°, 50 час.) получена гидроокись метил-1-бутадиен-(1,3)-илипирролидиния. Метилированием трет-аминов  $CH_3OH$  в присутствии  $HCOOH$  (140—200°) получены соли (приведены т. пл. в °C пикратов):  $[(CH_3)_4N]OCON$ , 314;  $[(CH_3)_3N]C_{18}H_{37}OCON$ , 114; пикрат формата диметилпирролидиния, 308; пикрат карбоната метил- $n$ -пропилпирролидиния, 168. Винилиндола в  $C_4H_9OH$  насыщают  $H_2S$  (добавка K, 80°), получают *бис*-(индолэтил)-сульфид, т. кип. 202—207°/1—2 мм; из IV также полу-

чен *бис*-(карбазилэтил)-сульфид, т. пл. 204°; из IV и  $n\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SH}$  — карбазилэтил-*n*-толилсульфид, т. пл. 78°; из IV и  $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$  (кипение в  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ ) — этилен-*бис*-*N*-карбазилэтилсульфид, т. пл. 175°. 2-меркаптоантрахион и IV (кипение в толуоле, добавка  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ ) дают карбазилэтил-2-антрахионилсульфид, т. пл. 167°; 1-амино-2-меркаптоантрахион и IV — карбазилэтил-1-аминоантрахионилсульфид, т. пл. 163°. Из 100 г фенола и 111 г III (150°) получено 260 г аддукта  $(\text{CH}_2)_3\text{C}(\text{O})\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OR}$  (V),  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ , т. кип.

184—188°/1 мм, т. пл. 155°. Р-цией с другими фенолами получены V (даны R, т. кип. в °C/мм): *o*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ , 168—172°/1.7, т. пл. 110°; *m*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ , 165—175°/1.6, т. пл. 104°; *o*- $\text{ClC}_6\text{H}_4$ , 169—172°/0.7; *n*- $\text{ClC}_6\text{H}_4$ , 182—185°/0.8, т. пл. 137°; 2,5- $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$ , т. пл. 188—189°; *n*- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ , т. пл. 200—201°;  $\beta$ - $\text{C}_{10}\text{H}_7$ , т. пл. 217°. Аддукт III и гидрохинона, т. пл. 205°, аддукт винилкапролактама и фенола, т. кип. 160—170°/1 мм. К 39 г IV и 20 г  $\text{K}_2\text{CO}_3$  в 1 л  $\text{CH}_3\text{OH}$  прибавляют при -10° 32 г  $\text{Br}_2$ ; выход метоксисометилкарбазола 37 г, т. пл. 130—131°. Вся работа с  $\text{C}_2\text{H}_2$  проводится при полном отсутствии воздуха и  $\text{O}_2$ , давление в баллоне выше, чем в реакторе, а катализатор должен всегда находиться под жидкостью.

Г. Кондратьева  
39535. Исследование гумбина и асканита как дегидратирующих, изомеризующих и алкилирующих контактов. VII. Дегидратация 2-метилгексанола-2 и изомеризация продуктов дегидратации в присутствии гумбина. Арешидзе Х., Таварткиладзе Е., Тр. Тбилисс. ун-та, 1957, 62, 159—166 (груз.; рез. русск.)

Из  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}$ , Mg и ацетона по р-ции Гриньяра синтезирован 2-метилгексанол-2 (I), выход 71%, т. кип. 139—140°/740 мм,  $n_D^{20}$  1,4223,  $d_4^{20}$  0.8395. I дегидратировали при 290—300° над гумбином с объемной скоростью 0.05, получены (приведены в-во, т. кип. в °C/732 мм,  $n_D^{20}$ ,  $d_4^{20}$ ): 2-метилгексен-1 (II), 87—90, 1.4026, 0.7012; 2-метилгексен-2 (III), 93—95, 1.4102, 0.7084; 3-метилгексен-3, 90—93, 1.4038, 0.7031; 3,4-диметилпентен-2, 85—87, 1.4052, 0.7109. Доказано, что гумбин способствует не только передвижению двойной связи, но и разветвлению углеродного скелета II и III. Приведены спектры комб. расщ. света продуктов дегидратации. Сообщение VI см. РЖХим, 1955, 45791.

Г. Крушина  
39536. О термическом расщеплении четвертичных оснований и солей с ненасыщенными алкилами. VIII. Гидроокись триметилен-*бис*-триметиламмония. Лукеш, Троянек, Лукеш (O methylacním štěpení kvartérních zásad a solí s nenasyčenými alkyly. VIII. Hydroxyd trimethylen-bis-trimethylamonia. Lukeš Rudolf, Trojáněk Jan, Lukeš. Vit), Chem. listy, 1957, 51, № 6, 1149—1152 (чешск.); Collect. czechosl. chem. commun., 1958, 23, № 2, 321—325 (нем.; рез. русск.)

Гидроокись триметилен-*бис*-триметиламмония  $[(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_3](\text{OH})_2$  (I) разлагается при т-ре, не превышающей 100°, образуя  $[(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2]\text{OH}$  (II) и  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  (III). При разложении I при высокой т-ре (в токе  $\text{N}_2$ , 215°) промежуточно образующаяся II разлагается с образованием аллена, метилацетилена,  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ , III и 1-диметиламинопропена-1 (IV), идентифицированного по продукту его гидролиза — пропильному альдегиду. В качестве побочного продукта получен 2-метилпентен-2-аль (т. кип. 135—140°, 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 157—158°), тождественный с соединением  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$ , выделенным после аналогичного расщепления (Braun J. v., Liebig's Ann. Chem., 1912, 386, 273) и ошибочно принятым за 2-метилпентен-1-он-4. Гидрат бромиды триметилен-*бис*-триметиламмония (IV),  $\text{C}_9\text{H}_{26}\text{ON}_2\text{Br}_2$ , выход 60%, из  $\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{Br}$  и

III в спирт. р-ре при 40—50°, 36 час., т. разл. 285°, пикрат, т. разл. 293°. Водн. р-р I получен из 0,1 моля IV обычным способом с 94,5%-ным выходом (определено титрованием аликвотной части). К части р-ра I, нагретого до кипения, прибавляют р-р I, отгоняя дистиллят (скорость разложения определяется по титрованию отгона). Остаток титруют 1 н. НВг. Из гигроскопич. бромиды триметиламмония получены пикрат т. пл. 216—218°, и бромид триметил-(2,3-дибромпропил)-аммония (действием  $\text{Br}_2$ ), т. пл. 179—180°. Из последнего получен пикрат,  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_7\text{N}_4\text{Br}_2$ , т. пл. 127—128°. Сообщение VII см. РЖХим, 1957, 51252. Jaromir Plešek 39537. Органические перекиси. VI. Гидроперекиси аллила. Дайкстра, Мошер (Organic peroxides. VI. Allyl hydroperoxide. Dykstra Stanley, Mosher Harry S.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 13, 3474—3475 (англ.)

Взаимодействием аллилметансульфоната (I) с  $\text{H}_2\text{O}_2$  и КОН в  $\text{CH}_3\text{OH}$  получают 30—40%-ный р-р гидроперекиси аллила (ГПА). ГПА варьются при нагревании и разрушаются при длительном хранении на свету при ~ 20°, но устойчивы на холоду и в темноте. 0,3 моля Na растворяют в 100 г свеженеперегнанного аллилового спирта, разбавляют 100 мл безводн. эфира, охлаждают до 0° и при энергичном размешивании свыше 2 час. добавляют р-р 0,31 моля метансульфонилхлорида в 200 мл эфира, через 14 час. (2 часа, -5° 20 мм, перегонкой выделяют I, выход 68,5%, т. кип. и 12 час., ~ 20°) фильтруют, фильтрат упаривают при 70—75°/3 мм,  $n_D^{20}$  1,4414. ГПА получают в неактивном стекле пирекса при красном свете. 0,08 моля I растворяют в 30 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$ , добавляют 0,44 моля 30%-ного  $\text{H}_2\text{O}_2$ , охлаждают до 0°, добавляют за 15 мин. по каплям 0,09 моля 50%-ного КОН, размешивают 1 час при 0° и 2 часа при 20°, нейтрализуют строго 10,1 г 50%-ного КОН при 0°, упаривают в вакууме при 15°. Остаток экстрагируют эфиром, при 0° нейтрализуют 15%-ной  $\text{HCl}$  до pH 6, экстрагируют эфиром, упаривают и фракционной перегонкой при 6 мм выделяют 0,11 г ГПА.  $n_D^{20}$  1,4200, 20,8% активного  $\text{O}_2$ . Приведены данные ИК- и УФ-спектров ГПА. Сообщение V см. РЖХим, 1956, 4114.

В. Тынянкина  
39538. Получение некоторых замещенных гидроперекисей аллила из бромидов. Гофман (Preparation of some substituted allyl hydroperoxides from bromides. Hoffman Joseph), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 12, 1747—1749 (англ.)

Замещенные гидроперекиси (ГП) аллила синтезированы из замещ. аллилбромидов (I). Получены  $\alpha$ -(II) и  $\beta$ -дизобутиленовые (III) ГП: 2-неопентилаллила из  $(\text{CH}_3)_3\text{CCCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$  (IV) и 2,4,4-триметилпентен-2-ила из  $(\text{CH}_3)_3\text{CCCH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$  (V). Аналогично из  $(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$  (VI) получен ГП 2-трет-бутилаллила. При бромировании V происходило перемещение двойной связи в  $\alpha$ -положение с присоединением Br к неопентильному атому C. При взаимодействии продукта бромирования V с щел.  $\text{H}_2\text{O}_2$  двойная связь перемещается в  $\beta$ -положение. Продукт бромирования IV в ИК-спектре также показывает перегруппировку двойной связи и с  $\text{H}_2\text{O}_2$  дает ГП II. Смесь 1 моля IV или V, 0,5 моля *N*-бромсукцинимиды, 0,1 г  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$  и 200 мл  $\text{CCl}_4$  кипятят 1—2 часа, обычной обработкой выделяют I, выход 70—79%. Смесь 0,125 моля I, 450 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$ , 0,14 моля 20%-ного КОН и 0,75 моля 30%-ного  $\text{H}_2\text{O}_2$  оставляют на 40 час. при 25°. Реакционную смесь добавляют к 2 объемам воды, насыщают  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и экстрагируют ГП  $\text{C}_6\text{H}_6$ . Йодометрич. титрованием определен выход 50%. ГП очищают переводом в Na-соли и последующей отгонкой. Получены ГП (приведены исходное в-во, выход бромиды, его т. кип. в °C/10 мм,  $n_D^{20}$ , кол-во  $\text{CH}_3\text{OH}$  в мл, время р-ции в часах, ГП, выход в %, т. кип. в °C/5 мм,  $n_D^{20}$ ): IV, 79, 47,5—49,5.



1,4744, 450,40, трет- $C_4H_9CH_2C(=CH_2)CH_2OON$ , 50, 58,5—59,5, 1,4482; V, 75, 47—49, 1,4754, 450,40, трет- $C_4H_9CH=CH_2$ , 35, 58,5—59,5, 1,4523; VI, 70, 39—40, 1,4736, 375, 20, трет- $C_4H_9C(=CH_2)CH_2OON$ , 65, 48—49, 1,4464. При нагревании 1%-ного р-ра ГП в  $C_6H_6$  в вакууме (100°) ГП разлагается, выделяют ненасыщ. альдегиды в виде 2,4-динитрофенилгидразонов, хроматография которых показала, что ГП II и III состоят из 2-формил-4,4-диметилпентена-1, 97 и 10%, и 2-формил-4,4-диметилпентена-2, 3 и 90%. В. Тынякина

**39539. Синтетические реакции диметилформамида. I.** Общий метод синтеза  $\beta$ -дальдегидов. Арнольд, Шорм (Synthetické reakce dimethylformamidu I. Obecná syntéza  $\beta$ -dialdehydů. Arnold Zdeněk, Šorm František), Chem. listy, 1957, 51, № 6, 1082—1090 (чешск.); Collect. czechosl. chem. communis, 1958, 23, № 3, 452—461 (нем.; рез. русск.)

Описан общий метод получения дальдегидов  $RCH(CHO)_2$  (I) путем формилирования виниловых эфиров  $RCH=CHOR'$  (II), ацеталей  $RCH_2CH(OC_2H_5)_2$  (III) и  $\alpha$ -хлорэфиров  $RCH_2CHClOR'$  с помощью  $(CH_3)_2NCHO$  (IV) и  $COCl_2$ . Механизм р-ции: II +  $(CH_3)_2NCHO$  (IV)  $\rightarrow [(CH_3)_2NCH(OCOC)CHRC + HOR']Cl^-$  (A)  $\rightarrow (CH_3)_2NCH=CRCHO$  (V)  $\rightarrow$  I. Разложение комплекса A р-ром  $K_2CO_3$  при 0° приводит к четвертичным солям  $\{[(CH_3)_2NCH=CRCH=N(CH_3)_2]+Cl^-\}$  (VI), разложение при 95° дает V, которые при омылении водн. NaOH превращаются в I. Р-ция III и  $RCH_2CHClOR'$  с IV и  $COCl_2$  протекает, по-видимому, через стадию образования II. К 0,25 моля IV и 0,11 моля  $COCl_2$  в 60 мл  $CH_2ClCH_2Cl$  прибавляют при охлаждении 0,1 моля III, через 15 мин. (70°), разлагают льдом, прибавляют 80 мл насыщ. р-ра  $K_2CO_3$ , отгоняют  $CH_2ClCH_2Cl$ , нагревают 15 мин. (90°) и извлекают V смесью спирт- $C_6H_6$  (1:2). Получены VI (R, выход в %, т. кип. в °C/мм, т. пл. в °C): H, 68,5, 100/0,25, —2 (пикрат, т. пл. 154,5—155,5°);  $CH_3$ , 81, 90—100/0,2, 39;  $C_2H_5$ , 75, 80/0,1, 32;  $n-C_3H_7$ , 70, 105/0,3, 17,5; *изо*- $C_3H_7$ , 48, 90/0,3, 20—21;  $C_4H_9$ , 60, 100/0,1, —8 (из эф., —70°);  $C_5H_{11}$ , 89, 100—105/0,1, 16,5 (из эф., —70°);  $C_6H_5$ , 87, 130/0,35, 45—46;  $C_6H_5CH_2$ , 70, 135/0,15, 108,5—109. Для выделения VI щел. смесь извлекают спирт- $C_6H_6$  (1:1), от высушенной вытяжки отгоняют в вакууме избыток IV и осаждают VI диоксаном. Добавлением пикриновой к-ты к водн. р-рам VI получают пикраты  $\{[(CH_3)_2NCH=CRCH=N(CH_3)_2]+OC_6H_4(NO_2)_3\}$ . Приводятся R, выход VI в %, т. пл. VI °C, т. пл. пикрата °C: H, 35, 188—190, 141,5—142,5;  $CH_3$ , 20, 178—180, 127—128;  $C_2H_5$ , 30, 169,5—171,5, 68—69;  $C_3H_7$ , —, — (гигроскопичен), 113,5—114,5;  $C_4H_9$ , 26,5, 236, 114,5—115,5. 0,05 моля V нагревают с 4,2 г 50%-ного р-ра NaOH и 7,5 мл воды (иногда с добавкой  $CH_3OH$ ) 5 мин. до 70—80°, упаривают в вакууме досуха, смесью спирт-ацетон осаждают Na-соль I (осаждение повторяют 3 раза), выход 90%. I выделяют из Na-солей подкислением 5 н. HCl или действием избытка 1 н. HCl в абс. эфире на завесь Na-соли в эфире; р-ры упаривают в вакууме и I возгоняют при 0,5 мм. Получены I (R, т. пл. в °C): H, 73—74;  $CH_3$ , 88—89,5;  $C_2H_5$ , 69—70;  $C_3H_7$ , 58,5; *изо*- $C_3H_7$ , 62—63;  $C_4H_9$ , 54—55;  $C_5H_{11}$ , 55;  $C_6H_5$ , 92—93;  $C_6H_5CH_2$ , 136—137. Действием анилина можно выделить V в форме анилов, а I в форме дианилов. К смеси 0,05 моля IV и 0,03 моля  $COCl_2$  прибавляют при охлаждении 0,025 моля III, R = H, нагревают 15 мин. (60°), через 12 час. прибавляют лед, 0,1 моля ацетата Na и 12,5 мл 4 н. р-ра HCl-соли анилина и 5 мл 85%-ной  $HClO_4$ , получают  $HClO_4$ -соль анила V, R = H, т. пл. 158,5°, выход 74,5%. Аналогично из III, R =  $C_2H_5$ , получен монохлоргидрат  $C_6H_5NHCH=N(C_2H_5)CH=NC_6H_5$ , т. пл. 206—207°. Из 0,05 моля III, R =  $C_2H_5$ , 0,05 моля IV и 0,11 моля  $COCl_2$  в  $CH_2ClCH_2Cl$  (60°, 1 час) наряду с VI, R =  $C_2H_5$  (12%), получены после перегонки маточного р-ра в вакууме 2 г  $\alpha$ -этил-

$\beta$ -этоксинакролеина (VII), т. кип. 102—105°/13 мм (т-ра бани),  $n_D^{20}$  1,4753, и 1,3 г V, R =  $C_2H_5$  (в оригинале  $\alpha$ -этил- $\beta$ -диметилакролеин), т. кип. 135—140°/12 мм (т-ра бани), VII синтезирован также кипячением 0,015 моля Na-соли I, R =  $C_2H_5$ , с 3 мл  $C_2H_5Br$  в спирте 9 час., выход 1,3 г. С 30%-ным  $(CH_3)_2NH$  VII дает V, R =  $C_2H_5$ .

**39540. О продуктах конденсации ацетона под действием серной кислоты.** Ланда, Шешулка (K produktů kondensace acetonu účinke kyseliny sírové. Landa Stanislav, Šešulka Vilém), Chem. listy, 1957, 51, № 6, 1159—1164 (чешск.)

Из 22 995 мл ацетона и 16 650 мл техн.  $H_2SO_4$  известным способом (Синтезы органич. препаратов, М. Изд-во ин. лит., 1949, сб. 1, 242) получают 3050 мл неочищ. мезитилена, который фракционируют при 230 мм в колонне с 56 теоретич. тарелками при фиксированном числе от 1:30 до 1:40 и получают 23,7 г кипящей фракции и 1370 г чистого мезитилена. Остаток разделяют на той же колонне при 75 мм на 44 фракции. Комбинациями вымораживания, кристаллизации, хроматографии и перегонки по сложной схеме выделяют следующие кристаллич. соединения: дурол (I), 35 г, т. пл. 79,0—79,4° (окислен  $KMnO_4$  в широмеллитовую к-ту, т. пл. 264,5—266°); изокурол, 40,5 г, т. кип. 75,1—75,4°/11 мм, т. пл. —23,5°; 1,2,3-триметил-5-трет-бутилбензол (II), 3,1 г, т. пл. 37,8—38,2° (продукт окисления прегнитовой к-ты); пентаметилбензол (III), 58 г, т. пл. 51,6—51,9° (продукт окисления бензоил-такарбоновой к-ты, т. пл. 232—235°); соединения  $C_{12}H_{18}$  (IV), 27,5 г, т. пл. 75,5—75,8° (окисляется в бензопентакарбоновую к-ту); соединения  $C_{15}H_{18}$  (V) 2,3 г, т. пл. 116,0—117,0°, пикрат, т. пл. 193°; соединения  $C_{18}H_{22}$  (VI), 1,2 г, т. пл. 171,8—172,3°, пикрат, т. пл. 198,8°; соединения  $C_8H_{16}SO_3$  (VII), 1,4 г, т. пл. 109,8—110,4°, нейтр. в-во, не гидролизуются кипячением со спирт. КОН. Кроме кристаллич. соединений выделен еще ряд жидких фракций, содержащих неидентифицированные высшие ароматич. углеводороды. Так как отношение C:H в этих соединениях не отвечает ф-ле  $(C_6H_4)_n$ , предполагается, что при конденсации ацетона должны происходить различного типа р-ции, катализируемые к-той, напр. р-ция Якобсена. Приведены ИК-спектры II—VII и УФ-спектры I, III—VI. Jaromír Plešek

**39541. Роль галоидалкоголятов алюминия при восстановлении по Меервейну — Понндорфу — Верле.** В. Восстановление  $\alpha$ -оксиминикетонов. Гал, Фэ-деш, Краснаи (Aluminium-halogénalkoholátok szerepe a Meerwein — Ponnndorf — Verley-redukciójánál. V.  $\alpha$ -Oximinoketonok redukciójánál. Gál György, Földesi István, Krasznai István), Magyar kém. folyóirat, 1957, 63, № 1, 5—11 (венг.; рез. нем.)

Исследование восстановления  $\alpha$ -оксиминикетонов (OK) в присутствии  $Al[OCH(CH_3)_2]_3$  (I). Неразделимы на стереоизомеры OK восстанавливаются до  $\alpha$ -оксикальдоксимов или  $\alpha$ -оксикальдоксимов с хорошими выходами, также и OK с анти-конфигурацией. OK с син-конфигурацией восстанавливаются с плохими (40—50%) выходами, поскольку параллельно с восстановлением СО-группы I разлагается с образованием внутрикислечного Al-производного (ВКП). Показано, что СО-группа, участвующая в образовании комплекса, не восстанавливается. Выход улучшается за счет относительного замедления образования ВКП. При восстановлении в присутствии смеси I и  $Al[OCH(CH_3)_2]_2$  (II) или  $BrAl[OCH(CH_3)_2]_2$  (III) подавляется образование ВКП и возможно восстановление OK с син-конфигурацией. Полученные  $\alpha$ -оксикальдоксимины образуют с 3 молями  $C_6H_5NHNH_2$  соответствующие фенилозаны (ФО). В р-р 1 моля I в 1200 мл абс.  $C_6H_6$  или толуола вводят при 10° 1 моль HCl (газа), отгоняют азетроп р-рителя и образова-

м (т-р) оригинала 40°/12 мм, в спирте. К кипящей смеси р-ра 1 моля  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{C}=\text{NOH}$  (IV), доводят при  $\sim 20^\circ$  до 1000 мл, получают р-р, содержащий 1 моль II (р-р А). Аналогично получен р-р, содержащий III. В среде  $\text{CCl}_4$  или IV аналогично получают II или III, выход 60–80%. К р-ру 0,3 моля  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{C}=\text{NOH}$  в 350 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$  за 30 мин. добавляют р-р 0,31 моля  $\text{NaNO}_2$  в 35 мл воды при  $< 15^\circ$ , через 2 часа добавляют 700 мл воды, получают  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{C}=\text{NOH}$  (V), выход 95%, т. пл.  $146^\circ$  (из хлф. + петр. эф.). К кипящей смеси р-ра 1 моля I в 1 л  $\text{C}_6\text{H}_6$  и 300 мл р-ра А за 4 часа добавляют по каплям р-р 0,66 моля  $\text{CH}_3\text{COC}(=\text{NOH})\text{CH}_3$  в 600 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$ , упаривают, через 24 часа ( $\sim 20^\circ$ ) кипятят 4 раза по 30 мин. с 5-кратным кол-вом 96%-ного спирта, выход ацетониксоима (VI) 58%, т. кип.  $120^\circ/6$  мм. К кипящей смеси 124 г I в 800 мл абс.  $\text{C}_6\text{H}_6$  и 200 мл р-ра А добавляют за 2 часа р-р 0,25 моля  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{C}=\text{NOH}$  (VII) в 150 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$ , через 4 часа обрабатывают как выше, получают  $(\text{CH}_3\text{CHON})_2\text{C}=\text{NOH}$ , выход 80%, т. пл.  $129^\circ$  (из этилацетата). Аналогично восстановлением V получают  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CHON})_2\text{C}=\text{NOH}$ , выход 67%, т. пл.  $151^\circ$  (из этилацетата + петр. эф.); из  $\text{CH}_3\text{COC}(=\text{NOH})\text{COOC}_2\text{H}_5$  за 5,5 часа получают  $\text{CH}_3\text{CHONC}(=\text{NOH})\text{COOC}_2\text{H}_5$  (VIII), выход 67,5%, т. кип.  $122^\circ/1$  мм. Проведено сравнительное измерение скорости восстановления VII и его Со-комплекса (т. пл.  $160^\circ$ , из воды). Смесь 0,4 моля I, 500 мл IV, 100 мл р-ра А и 0,2 моля  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}=\text{NOH}$  нагревают 5 час. ( $50^\circ$ ), обрабатывают как выше, выход  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHONCH}=\text{NOH}$  (IX) 84%, т. пл.  $89^\circ$  (из этилацетата + петр. эф., затем бзл.). Аналогично получены (приведено исходное в-во, время р-ции в часах, полученное в-во, выход в %, т. пл. в  $^\circ\text{C}$ ):  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}(=\text{NOH})\text{CH}_3$ , 3,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHONC}(=\text{NOH})\text{CH}_3$ , 90, 112;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}(=\text{NOH})\text{C}_2\text{H}_5$ , 5,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHONC}(=\text{NOH})\text{C}_2\text{H}_5$ , 76, 97;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}(=\text{NOH})\text{C}_3\text{H}_7$ , 5,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHONC}(=\text{NOH})\text{C}_3\text{H}_7$ , 82, 96. Если при восстановлении  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}(=\text{NOH})\text{CH}_3$  по окончании р-ции добавлять при охлаждении льдом 20%-ную  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и перегнать с паром, то из бензольного слоя получают  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHONCOSH}_2$ , выход 87%, т. кип.  $142\text{--}143^\circ/10$  мм. Аналогично из  $\alpha$ -бензилмоноксима получен  $\alpha$ -бензиноксим с выходом 74%, из  $\beta$ -бензилмоноксима в среде IV получен  $\beta$ -бензиноксим, выход 45%. При восстановлении О-метилового эфира  $\alpha$ - и  $\beta$ -бензилмоноксима кристаллич. продукты не выделены, в случае  $\alpha$ -изомера к продукту р-ции в пиридине добавляют  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ , получают бензоат О-метилового эфира  $\alpha$ -бензиноксима, т. пл.  $89^\circ$  (из сл.). Р-р 0,05 моля IX в 80 мл 1 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 10 мл 30%-ного р-ра  $\text{CH}_2\text{O}$  перегоняют с паром, отгон извлекают эфиром, получают 3,8 г  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COSH}_2\text{OH}$ . К р-ру 0,05 моля VI в 50 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$  добавляют 0,18 моля  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2$ , кипятят 5 час., отгоняют в вакууме 30 мл р-рителя, получают ФО, т. пл.  $244^\circ$  (разл.; из лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). Аналогично из 0,05 моля IX получают 3,8 г ФО, т. пл.  $152^\circ$  (из сл.). 0,1 моля VIII, 100 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 0,32 моля  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2$  кипятят 6 час., упаривают, к остатку добавляют 50 мл смеси спирта и петр. эфира (2:1), через 12 час. выделяют 1-фенил-3-метил-4-фенилазопиразолон-5, выход 11,2 г, т. пл.  $155^\circ$  (из сл.- $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). Сообщение IV см. РЖХим, 1957, 66053.

Т. Амбруш  
39542. Исследование производных ацетилена. Часть LVII. Общий синтез алленовых кислот. Джонс, Уиттем, Уайтинг (Researches on acetylenic compounds. Part LVII. A general synthesis of allenic acids. Jones E. R. H., Whitham G. H., Whiting M. C.), J. Chem. Soc., 1957, Nov., 4628–4633 (англ.).  
Взаимодействие 2-метилбутин-3-ола-2 (I) с  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  и  $\text{HCl}$  приводит к образованию 4-метилпентадиен-2,3-овой к-ты (II) и лактона 4-метил-4-оксипентен-2-овой к-ты (III). Р-ция протекает через промежуточное образование 3-хлор-3-метилбутина-1 (IV), который с  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  также образует II и III, но в иных соотноше-

ниях (в основном II). Р-ция является общей для подобных ацетиленовых хлоридов, которые с  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  дают ряд алленовых к-т. В УФ-спектрах две части алленовых к-т, разделенные центральным С-атомом, ведут себя как изолированные. К смеси 150 мл  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  (V), 40 г  $\text{HCl}$  (газа) и 84 г I за 2 часа при  $65^\circ$  добавляют 44 мл  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ , после отгонки  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  и обработки водой эфиром извлекают 17% III, т. кип.  $85\text{--}86,5^\circ/12$  мм,  $n_D^{20}$  1,4443, который при гидрировании над Pt дает соответствующий насыщ. лактон, т. кип.  $105^\circ/16$  мм,  $n_D^{20}$  1,4249 (переведен в амид, т. пл.  $99\text{--}101^\circ$ ), и бутиловый эфир II, т. кип.  $64,5\text{--}65^\circ/0,1$  мм,  $n_D^{12}$  1,4600, который при стоянии 7 дней с 10%-ным водно-метанольным КОН дает II с общим выходом 7,5%, т. па.  $89\text{--}90^\circ$  (из петр. эф.). Гидрирование II над Pt дает  $\eta$ -метилвалериановую к-ту, т. кип.  $103\text{--}105^\circ/7$  мм,  $n_D^{15}$  1,4181; амид, т. пл.  $117,5\text{--}119,5^\circ$  (из петр. эф.). II при озонировании образует ацетон. Аналогично из 49 г 3-метилпентин-1-ола-3, 80 г V, 20 г  $\text{HCl}$  (газа) и  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  получают 16% лактона 4-оксис-4-метилгексен-2-овой к-ты, т. кип.  $104\text{--}105^\circ/17$  мм,  $n_D^{24}$  1,4485, 18% 4-метилгексадиен-2,3-овой к-ты, т. кип.  $92\text{--}94^\circ/0,05$  мм,  $n_D^{20}$  1,4731, 10,3 г IV за 30 мин. при  $40^\circ$  прибавляют к смеси спирта, 16 г  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , 12 г  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 3 мл воды и 15 мл  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ , после отгонки  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  и разбавления водой эфиром извлекают 34% II и 11% ее этилового эфира, т. кип.  $99\text{--}102^\circ/60$  мм,  $n_D^{18}$  1,4580. Так же из 1-хлоргептина-2 получают 38% 2-бутилбутадиен-2,3-овой к-ты (VI), т. пл.  $68\text{--}70^\circ$ , и 13% ее этилового эфира, т. кип.  $86\text{--}90^\circ/20$  мм,  $n_D^{18}$  1,4581; из 3-хлорпропина-1 получают 6% бутадиен-2,3-овой к-ты (VII), т. пл.  $60\text{--}62^\circ$  (из петр. эф.); из 3-хлоргексина-1 получают гептадиен-2,3-овую к-ту (VIII), выход 10%, т. кип.  $86\text{--}90^\circ/0,2$  мм,  $n_D^{18}$  1,4842; амид, т. пл.  $108\text{--}141^\circ$  (из бзл.-петр. эф.). При гидрировании VIII над Pt образуется  $\eta$ -гептановая к-та; амид, т. пл.  $95\text{--}96^\circ$ . Аналогично получены из 2-хлор-2-метилоктина-3 13% 2-бутил-4-метилпентадиен-2,3-овой к-ты, т. пл.  $75\text{--}76^\circ$  (из петр. эф.), из 3-хлорбутина-1 [получен с выходом 42% смешением (16 час.,  $20^\circ$ ) 44 г бутин-3-ола-2, 50 мл пиридина, 60 мл эфира и 81 г  $\text{SOCl}_2$ ] образуется 12,5% пентадиен-2,3-овой к-ты (IX), т. пл.  $38\text{--}40^\circ$  (из петр. эф.), из 3-хлор-3-фенилпропина-1 получено 12% 4-фенилбутадиен-2,3-овой к-ты (X), т. пл.  $94\text{--}96^\circ$  (из петр. эф.). Даны УФ-спектры II, VI, VII, VIII, IX и X. Часть LVI см. РЖХим, 1958, 36060. И. Котляревский  
39543. Изучение обтуживой кислоты. I. Синтез транс-деценовой кислоты. Ивакири (Iwakiri Mituo), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 10, 1460–1463 (японск.).  
Из амилвинилкарбинола при обработке  $\text{PBr}_3$  в  $\text{C}_6\text{H}_6$  получают 1-бром-транс-октен-2 (I), из которого при действии  $\text{NaHC}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$  получают диэтиловый эфир транс-октенил-2-малоновой к-ты (II). Омылением и декарбоксилированием II получают транс- $\Delta^4\text{--}5$ -деценовую к-ту (III). Положение двойной связи в III доказывают окислением  $\text{KMnO}_4$ , при котором получают капроновую и янтарную к-ты. К р-ру  $\text{NaHC}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ , полученному из 37 г  $\text{CH}_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$  и 5,3 г Na в 86 мл спирта, добавляют 46 г I, нагревают 1 час при  $100^\circ$ , отгоняют спирт и разлагают водой. Разгонкой выделяют II, выход 55%, т. кип.  $125\text{--}126^\circ/4$  мм, и  $[\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2]_2\text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ , выход 16,42%, т. кип.  $171\text{--}174,5^\circ/3$  мм,  $n_D^{21}$  1,4570,  $d_4^{21}$  0,9209. 33,7 г II нагревают 1 час с р-ром 19 г КОН в 15 мл воды ( $100^\circ$ ), подкисляют, выделяют III, выход 73,6%, т. кип.  $145\text{--}146^\circ/13$  мм,  $n_D^{20}$  1,4407; метиловый эфир ( $\text{CH}_3\text{OH}$ , 2 капли конц.  $\text{HCl}$  в  $\text{C}_6\text{H}_6$ ), т. кип.  $107\text{--}108^\circ/13$  мм;  $\eta$ -фенилфенацетилый эфир, т. пл.  $75\text{--}76,5^\circ$  (из сл.); S-бензилтиуроиевая соль, т. пл.  $145^\circ$ ;  $\eta$ -бромфенацетилый эфир, т. пл.  $71\text{--}72^\circ$ . Приведены данные ИК-спектра II и III.  
Н. Шведов



39544. Получение левовращающего энантиомера метилаллилуксусной кислоты. Стелльберг (Preparation of the laevorotatory enantiomer of methylallyl-acetic acid. Ställberg Gunnell, Acta chem. scand., 1957, 11, № 8, 1430 (англ.))

С целью выделения стереоизомерных форм фтиоце-рола получены лево- (I) и правовращающая (II) формы метилаллилуксусной к-ты (II — (+)-2L-метилпентен-4-овая к-та). II получен растворением хининовой соли рацемич. к-ты, и конфигурация определена окислением II до (—)-метилантарной к-ты. I получен в виде (+)-1-фенилэтиламинной соли. Из фильтрата после кристаллизации хининовой соли II выделяют 43 г I,  $[\alpha]_D^{25} -5,3^\circ$ , растворим в 700 мл эфира и добавляя осторожно р-р 44,5 г (+)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH(NH<sub>2</sub>)CH<sub>3</sub> в 800 мл эфира при нагревании, через 12 час. перекристаллизовывают из эфира. Разложением соли получено 6,6 г I, т. кип. 87—88°/12 мм,  $n_D^{25} 1,4275$ ,  $n_D^{18} 1,4305$ ,  $d_4^{25} 0,946$ ,  $[\alpha]_D^{25} -8,25^\circ$ . В. Тынякина

39545. Действие реактива Гриньяра на амидную группировку. XIX. Получение некоторых высших 4-кетокислот. Лукеш, Черный (Přisobení Grignardova činidla na amidovou skupinu. XIX. Příprava některých vyšších 4-ketokyselin. Lukeš Rudolf, Cerný Mirok, Chem. listy, 1957, 51, № 7, 1327—1332 (чешск.); Collect. czechosl. chem. commun., 1958, 23, № 3, 497—503 (нем.; рез. русск.))

N-метилсульцинимид (I) реагирует с RMgBr (II; здесь и далее а R = C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>, б C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>, в C<sub>22</sub>H<sub>45</sub>, г C<sub>24</sub>H<sub>49</sub>, д C<sub>26</sub>H<sub>53</sub>), образуя после обычного разложения алкилпирролоны CH<sub>3</sub>NC(=O)CH<sub>2</sub>CH=CR (III) или алкиленипирро-

лидоны CH<sub>3</sub>NC(=O)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C=CHR' (точное строение про-

дуктов р-ции не устанавливалось). Гидролиз реакционной смеси в более жестких условиях приводит к получению кетокислотных к-т RCOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH (IV). Аналогично I реагирует N-метилмид глутаровой к-ты (V); р-цией V с II получено 4-кетотриаконтанкарбон-овая к-та (VI). Во всех случаях р-ции с I в качестве побочных продуктов выделены углеводороды, что доказывает наличие в смеси енольной формы I. II получались из соответствующих ROH и HBr-газа при 150—160° и перекристаллизовывались из петр. эфира или дихлорэтана. II (даны R, выход в %, т. кип. в °C/мм, т. пл. в °C): а, 20, 126—130/0,08; 15,5—16,5; б, 10, 140—145/0,1; 25,5—26,0; в, 94,5, 173—174/0,12; 44,2—44,5; г, 92, 195—197/0,29; 50—50,5; д, 95, 208—210°/0,09, 55,3—55,5. Свежеперегнаный II кипятят с активированным бромом Mg в эфире (600 мл/моль), разбавляют C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> в 2—4 раза, кипятят с I несколько часов. Получены III (даны R, выход в %, т. кип. в °C/мм, т. пл. в °C, в скобках выделенные побочные продукты): а, 10, 174—175/0,035, 34—34,5 (гексадекан, т. пл. 19—19,5°, дотриаконтан, т. пл. 71,5°); б, 26, 165—170/0,01 и 180—185°/0,09, 50 (метиламид 4-кетобегеновой к-ты, т. пл. 52,5°, октадекан и гексатриаконтан, т. пл. 76,5°); в, 15, 190—197/0,2, 63,5—64 (докозан, т. тип. 135—140°/0,16 мм). Гидрированием IIIа и IIIб в спирте на Pt (из PtO<sub>2</sub>) получены 1-метил-2-гексадецилпирролидон-5, т. кип. 174—176/0,015 мм, т. пл. 29,5°, и 1-метил-2-октадецилпирролидон-5, т. пл. 49°. Кипячением III (5 час.) с H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в CH<sub>3</sub>COOH и воде (20:3) получены IV (приведены R, выход в %, т. пл. в °C): а, ~ 100, 97,5; б, —, 102,5. При разложении в этих условиях продуктов конденсации I и II получены IV (даны R, выход в %, т. пл. в °C, в скобках побочные продукты р-ции): в, 24, 106,5 (C<sub>44</sub>H<sub>90</sub>, т. пл. 86,5°); г, 25, 108,5 (C<sub>24</sub>H<sub>50</sub>, т. пл. 47°, и C<sub>28</sub>H<sub>58</sub>, т. пл. 90—90,3°); д, 23, 109,2—109,9 (гексакозан, т. кип. 165—170°/0,09 мм, т. пл. 56,5°, и C<sub>52</sub>H<sub>106</sub>, р-ция велась в р-ре толуола). Конденсация V и IIд в толуольном р-ре дала 27% VI, т. пл. 105,5°, а также 61%

гексакозана и углеводород C<sub>52</sub>H<sub>106</sub>, т. пл. 94,5°. Сообщение XVIII см. РЖХим, 1954, 14505.

39546. Получение этиленовых кетодиолов и кетов из хлорэтинилкарбинолов. Жулин, Сюрье (Préparation de cétdiols et d'acides éthyléniques à partir de chloréthynyl carbinols. Julia Marc, Suzur Jean-Marie, Bull. Soc. chim. France, 1956, № 11-12, 1620—1626 (франц.))

Гидратация хлорацетиленовых спиртов RR'C(OH)C≡CCl (I) в присутствии BF<sub>3</sub> или (лучше) солей BF<sub>3</sub> дает кетоны RR'C(OH)COCH<sub>2</sub>Cl, которые могут быть омылены в кетодиолы RR'C(OH)COCH<sub>2</sub>OH (II). При попытке омыления I спирт. щелочами они распадаются на RR'CO и HC≡CCl, но тетрагидропирановые эфиры (ТЭ) I более устойчивы и дают при щелоч. омылении (кипячение 18—20 час, с КОН в CH<sub>3</sub>OH) с выходом 60—80% карбоновых к-ты RR'C=CHCOOH (III) с примесью изомерных β-этиленовых к-т. Расщепление С-С-связи в ТЭ I облегчается присутствием в молекуле атома Cl, так как при кипячении с КОН в CH<sub>3</sub>OH ТЭ ацетиленовых спиртов, не содержащих Cl, углеродная цепь карбинола сохраняется, что показано на примере ТЭ этинилциклогексанола (т. кип. 133°/16 мм,  $n_D^{24} 1,4798$ ). III образуются также при омылении спирт. щелочью хлоридов RCH=CR'C≡CCl (продуктов дегидратации I); выход III в этом случае ~ 50%. R 150 мл р-ра реактива Дениже (из 0,5 л воды, 130 г конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 75 г HgO) добавляют на холоду 6 г I, RR' = —(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>—, в 40 мл петр. эфира, через 3 часа, ~ 20°, отделяют осадок, промывают петр. эфиром, кипятят его 3 часа с 10%-ной CH<sub>3</sub>COOH и экстрагируют эфиром 2 г 1-хлорацетиленциклогексанола (IV), т. пл. 68—69°. Омылением 2 г IV (см. Billimoria, McLagan, J. Chem. Soc., 1951, 3067) получают 0,7 г II, R, R' = —(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>—, т. пл. 89°. Для получения ТЭ к 1,5 молю дигидропирана и 1 молю карбинола добавляют несколько капель конц. HCl и оставляют 5—6 дней при 20°, выход ТЭ ~ 90%. Приводятся R и R', т. кип. ТЭ в °C/мм,  $n_D$  (т-ра в °C), выход III в %, т. кип. в °C/мм,  $n_D$  (т-ра): CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>, 97/17, 1,4670 (18,5), 78, 110/30, т. пл. 69°; CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, 105,5/13, 1,4670 (21,5), 78 (смесь α- и β-3-метилпентеновых к-т), 107—110/17, 1,454 (19), R, R' = —(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>—, 88—90/0,08, 1,4970 (20), 68 (примесь циклогексилденуксусной к-ты), 107—108/0,7, т. пл. 36—37°; CH<sub>3</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>, 124/13, 1,4695 (16), 62 (смесь α- и β-3,5-диметилгексеновых к-т), 122—125/13, 1,4612 (17) (гидрированием смеси получена 3,5-диметилгексеновая к-та, т. кип. 126—127°/26 мм,  $n_D^{20} 1,4320$ , соль S-бензилтиурина, т. пл. 142°); CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 120—121/0,5, 1,5312 (18), 60, т. пл. 96°. К 15 г H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + 4 г P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> с добавкой гидрохинона прибавляют 15 г I, R = R' = CH<sub>3</sub>, нагревают до 90°/240 мм и понижают давление до 100 мм, отгоняя 1-хлор-3-метилбутен-3-ин-1, выход 60%, т. кип. 55°/250 мм. Аналогично из I, R = CH<sub>3</sub>, R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (отгонка при 50 мм) получено 65% 1-хлор-3-этилбутен-3-ина-1, т. кип. 57°/100 мм,  $n_D^{20} 1,475$ , 10 г I, R, R' = —(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>—, дегидратируют смесью 5 мл POCl<sub>3</sub> + 5 мл пиридина при 85°, выход хлорэтинилциклогексана 64%, т. кип. 80—82°/15 мм. Р-цией Реформатского из BrCH<sub>2</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> и (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>COCH<sub>3</sub> получено 74% (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>C(OH)(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, т. кип. 101,5—102°,  $n_D^{20} 1,4320$ , тетрагидропирановый эфир, т. кип. 96,5°/0,15 мм,  $n_D^{18} 1,4530$ . Так же из циклогексанола получен этиловый эфир циклогексанола-1-уксусной к-ты, тетрагидропирановый эфир, т. кип. 151—152°/2 мм,  $n_D^{20} 1,4740$ . Тетрагидропирановый эфир трет-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH, т. кип. 125°/200 мм,  $n_D^{20} 1,4310$ .

39547. Реакция хлористого карбинола с 1,2-оксиями. Джонс (The reaction of carbonyl chloride with 1:2 epoxides. Jones J. Idris, J. Chem. Soc., 1957, June, 2735—2743 (англ.))

Взаимодействие фосгена (I) с оксиями этилена (II),

циклогексена (II), пропилена (IV), 3-хлорпропена (V), ( $\pm$ )-*транс*-бутена-2 (VI), стирола (VII) в эквивалентных количествах приводит к образованию соответствующих 2-хлорзамещ. эфиров хлормуравьиной к-ты. Если берут два моля окиси, то образуют *бис*-2-хлорэтилкарбонаты. В случае несимметричных окисей окисное кольцо раскрывается лишь в одном направлении. Взаимодействие I с окисью 2,4,4-триметилпентена-1 (VIII) сопровождается разложением; в продуктах р-ции найден лишь 1-хлор-2,4,4-триметилпентанол-2 (IX) и 1-хлор-2,4,4-триметилпентен-2 (X). Р-цией синтезированных хлорформатов с  $\text{NH}_3$ , первичными и вторичными аминами получено 58 2-хлорзамещ. эфиров карбаминной к-ты и их N-производных для испытания в качестве селективных средств для уничтожения сорняков. Полученные N-замещ. карбаматы при действии КОН отщепляют HCl с образованием N-замещ. оксазолидонов-2. Гидролиз 2-хлор-1-фенилэтилкарбамата кипящей водой сопровождается выделением  $\text{NH}_3$  и приводит к получению 2-оксо-4-фенил-1,3-диоксолана, т. пл. 54–56° (из водн. сп.). Изучена р-ция II с тиофосгеном (XI). 65,9 г I пропускают за 75 мин. в 35,5 г II в присутствии 3 капель пиридина (XII) при  $t$ -ре ниже  $-10^\circ$ , оставляют на 12 час., медленно поднимая  $t$ -ру до  $20^\circ$ , получают 83 г  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OCOSCl}$  (XIII), т. кип. 153°/760 мм, 50°/15 мм,  $n_D^{20}$  1,4460,  $n_D^{25}$  1,4460,  $n_D^{30}$  1,4460,  $n_D^{35}$  1,4460,  $n_D^{40}$  1,4460,  $n_D^{45}$  1,4460,  $n_D^{50}$  1,4460,  $n_D^{55}$  1,4460,  $n_D^{60}$  1,4460,  $n_D^{65}$  1,4460,  $n_D^{70}$  1,4460,  $n_D^{75}$  1,4460,  $n_D^{80}$  1,4460,  $n_D^{85}$  1,4460,  $n_D^{90}$  1,4460,  $n_D^{95}$  1,4460,  $n_D^{100}$  1,4460. При взаимодействии 101 г I с 100 г II образуется только XIV (188 г). XII при действии II превращается количественно в XIV. Пиролиз XIII при  $450^\circ$  сопровождается разложением, и образуется дихлорэтилен. Не удается получить дивинилкарбонат отщеплением HCl от XIV при действии  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ . Р-цией 16 г I с 21 г III ( $-10^\circ$ , 2 капли XII) получают 27 г *транс*-2-хлорциклогексенового эфира хлормуравьиной к-ты (XV), т. кип. 110–111°/13 мм,  $n_D^{25}$  1,4775, и фракцию 177–183°/0,7 мм, из которой выделены мезо-форма, т. пл. 111°, и рацемат *транс*-*транс*-*бис*-2-хлорциклогексилькарбоната, т. пл. 65–66° (их разделяют дробной кристаллизацией из сп. и петр. эф.). Конфигурация XV доказана встречным синтезом его из I и *транс*-2-хлорциклогексанолола ( $n_D^{20}$  1,4981, т. пл. 25°) и сравнением ИК-спектров. При р-ции III с избытком I ( $-20^\circ$ , без XII) образуется только XV. 211 г I пропускают в 116 г IV ( $-20^\circ$ , 3 капли XII), получают 305 г  $\text{ClCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCOSCl}$  (XVI), т. кип. 59–60°/16 мм,  $n_D^{20}$  1,4420. XVI получен также встречным синтезом из I и 1-хлорпропанола-2 (XVII) (т. кип. 126–127°,  $n_D^{20}$  1,4370) и сравнением ИК-спектров. XVI при гидролизе дает XVII. 40 г IV вводят в р-цию с 54 г I ( $-10$ – $20^\circ$ , 2 капли XII), оставляют на 48 час., получают смесь мезо- и рацемич. форм  $[\text{ClCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]_2\text{CO}$ , выход 97,5%, т. кип. 133°/16 мм,  $n_D^{20}$  1,4522, одна из которых, т. пл. 50° (из петр. эф.), выкристаллизовывается через несколько месяцев. Аналогичные результаты получены при взаимодействии XVI с XVII. Слабую струю I пропускают в 20,7 г V ( $\sim 20^\circ$ , 2 капли XII, 1 час), выделяют 10 г  $\text{ClCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{OCOSCl}$  (XVIII), т. кип. 93°/20 мм,  $n_D^{20}$  1,4740, и 25 г  $[\text{ClCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{O}]_2\text{CO}$ , т. кип. 185°/22 мм, т. пл. 47,5°. Последний получен также р-цией XVIII с 1,3-дихлорпропанолом-2. II пропускают в 50 г XVIII (2 капли XII) до привеса 10,8 г (вначале реакционную смесь охлаждают), получают  $\text{ClCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{OSOOCCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ , выход 87%, т. кип. 152°/13 мм,  $n_D^{20}$  1,4798. 62 г I пропускают за 1,5 часа в 36 г VI (т. кип. 53,5°,  $n_D^{20}$  1,3729;  $-20^\circ$ , 3 капли XII), выделяют (из трех опытов) 17,2 г ( $\pm$ )-эритро- $\text{CH}_3\text{CHClCH}(\text{CH}_3)\text{OCOSCl}$  (XIX), т. кип. 63,2–63,4°/16 мм,  $n_D^{20}$  1,4422, и 17,6 г  $[\text{CH}_3\text{CHClCH}(\text{CH}_3)\text{O}]_2\text{CO}$ , т. кип. 134–135°/16 мм (вероятно, смесь стереоизомеров). XIX получен также из I и ( $\pm$ )-эритро-3-хлорбутанола-2.

24 г VII прибавляют к 60 г I ( $-20^\circ$ , 3 капли XII), медленно поднимают  $t$ -ру, выделяют 35,2 г ( $\pm$ )- $\text{ClCH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{OCOSCl}$  (XX), т. кип. 109/0,15 мм. XX при гидролизе дает ( $\pm$ )-2-хлор-1-фенилэтанол, т. кип. 128°/16 мм,  $n_D^{20}$  1,5400. К 4,38 г XX и 2,4 г VII добавляют 1 каплю XII, нагревают 2 часа ( $100^\circ$ ), получают смесь изомерных форм  $[\text{ClCH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{O}]_2\text{CO}$  (XXI), одна из которых — кристаллич. т. пл. 51° (из петр. эф.). XXI (16,9 г) образуется также из 12 г VII и 6 г I ( $-20^\circ$ , 3 капли XII). Р-ция 116 г I с 128 г VIII (0,5 часа при  $-10^\circ$ , 4 капли XII, в течение 12 час.  $t$ -ру поднимают до  $\sim 20^\circ$ ) приводит, вероятно, к 37,1 г IX, т. кип. 78–81°/16 мм,  $n_D^{20}$  1,4511, и X, т. кип. 50–52°/16 мм,  $n_D^{20}$  1,4468. Р-цией 1 моля соответствующих хлорформатов с 2 молями  $\text{NH}_3$ , первичного или вторичного амина в  $\text{C}_6\text{H}_6$  получены соединения (перекристаллизованы из петр. эф.- $\text{CHCl}_3$ ) а) общей ф-лы  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OCONRR}'$  (перечисляются  $\text{R}, \text{R}'$ , выход в %, т. кип. в  $^\circ\text{C}/\text{мм}$ , т. пл. в  $^\circ\text{C}$ ): Н, Н, 97, —, 77;  $\text{CH}_3$ , Н, 90, 111/13, 19;  $\text{C}_2\text{H}_5$ , Н, 88, 115–118/19, 23;  $n$ - $\text{C}_4\text{H}_9$ , Н, 80, 142–145/16, —;  $n$ - $\text{C}_5\text{H}_{11}$ , Н, 76, 87–88/0,25, —;  $n$ - $\text{C}_6\text{H}_{13}$ , Н, 77, 102–103/0,25, 21,5;  $n$ - $\text{C}_7\text{H}_{15}$ , Н, 70, 120/0,35, 19;  $n$ - $\text{C}_8\text{H}_{17}$ , Н, 52, 135–136/0,15, 27,5;  $\text{C}_6\text{H}_5$ , Н, 91, 148–150/1,52;  $n$ - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ , Н, 88, 168–170/1,62;  $o$ - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ , Н, 73, —, 49;  $o$ - $\text{ClC}_6\text{H}_4$ , Н, 92, —, 58,5;  $m$ - $\text{ClC}_6\text{H}_4$ , Н, 83, —, 50;  $p$ - $\text{ClC}_6\text{H}_4$ , Н, 95, —, 72;  $\alpha$ - $\text{C}_{10}\text{H}_7$ , Н, 77, —, 105;  $\beta$ - $\text{C}_{10}\text{H}_7$ , Н, 77, —, 103,5;  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ , 87, 109–110/15, —;  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ , 75, —, 77;  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{CH}_3$ , 82, 112–115/0,1, —;  $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2-$ , 84, 101–102/0,1, —; б) общей ф-лы  $\text{ClCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCONRR}'$ , Н, Н, 95, —, 63;  $\text{CH}_3$ , Н, 92, 116/5, —;  $n$ - $\text{C}_4\text{H}_9$ , Н, 83, 145/15, —;  $n$ - $\text{C}_5\text{H}_{11}$ , Н, 72, 97–99/0,15, —;  $n$ - $\text{C}_6\text{H}_{13}$ , Н, 85, 112–114/0,2, 1;  $n$ - $\text{C}_7\text{H}_{15}$ , Н, 50, 130–135/0,3, 5;  $n$ - $\text{C}_8\text{H}_{17}$ , Н, 64, 120–121/0,15, 9;  $\text{C}_6\text{H}_5$ , Н, 95, 145/0,1, 37;  $o$ - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ , Н, 81, —, 53;  $n$ - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ , Н, 97, —, 55;  $o$ - $\text{ClC}_6\text{H}_4$ , Н, 92, 122/0,25, —;  $m$ - $\text{ClC}_6\text{H}_4$ , Н, 83, 150–155/0,1, —;  $p$ - $\text{ClC}_6\text{H}_4$ , Н, 93, —, 65,5;  $\alpha$ - $\text{C}_{10}\text{H}_7$ , Н, 72, —, 71;  $\beta$ - $\text{C}_{10}\text{H}_7$ , Н, 89, —, 102,5;  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ , 73, 110–111/16, —; в) общей ф-лы  $(\text{ClCH}_2)_2\text{CHOCNRR}'$ , Н, Н, 80, —, 84;  $\text{CH}_3$ , Н, 89, 105–107/0,2, 20;  $\text{C}_6\text{H}_5$ , Н, 89, —, 78;  $o$ - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ , Н, 87, —, 72;  $o$ - $\text{ClC}_6\text{H}_4$ , Н, 86, —, 63;  $m$ - $\text{ClC}_6\text{H}_4$ , Н, 92, —, 72,5;  $p$ - $\text{ClC}_6\text{H}_4$ , Н, 77, —, 111;  $\alpha$ - $\text{C}_{10}\text{H}_7$ , Н, 91, —, 121;  $\beta$ - $\text{C}_{10}\text{H}_7$ , Н, 90, —, 104,5;  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3$ , 97, 102–104/0,15, —;  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ , 63, 112–115/0,15, —; г) общей ф-лы  $\text{ClCH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{OCONRR}'$ , Н, Н, 98, —, 71;  $\text{CH}_3$ , Н, 84, —, 53;  $\text{C}_2\text{H}_5$ , Н, 80, 141–142/0,15, —;  $\text{C}_6\text{H}_5$ , Н, 99, —, 94,5;  $n$ - $\text{ClC}_6\text{H}_4$ , Н, 96, —, 96;  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3$ , 90, 138–139/0,15, —; д) общей ф-лы ( $\pm$ )-эритро- $\text{CHCl}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCONRR}'$ , Н, Н, 96, —, 67,5;  $\text{CH}_3$ , Н, 65, 120/16, —;  $\text{C}_6\text{H}_5$ , Н, 77, —, 66, а также *транс*-2-хлорциклогексилькарбамат, 92, —, 150, и *транс*-2-хлорциклогексиль-N-метилкарбамат (XXII), 92, 161/16, 56. 10%-ный р-р КОН в спирте прибавляют к 10%-ному спирту р-ру соответствующего N-замещ. карбамата, нагревают несколько минут при  $100^\circ$ , получают следующие оксазолидоны-2 (перечисляются заместители в положении 3, положение 5, выход в %, т. пл.  $^\circ\text{C}$ ):  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ , 97, 129;  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}$ , 95, 108;  $\beta$ - $\text{C}_{10}\text{H}_7$ ,  $\text{CH}_3$ , 95, 134;  $n$ - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $\text{CH}_3$ , 93, 67,5;  $n$ - $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}$ , 93, 126,5;  $n$ - $\text{ClC}_6\text{H}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ , 96, 131;  $n$ - $\text{ClC}_6\text{H}_4$ ,  $\text{CH}_3$ , 94, 114;  $n$ - $\text{ClC}_6\text{H}_4$ , Н, 92, 122,5;  $m$ - $\text{ClC}_6\text{H}_4$ , Н, 95, 55. Незамещ. карбаматы, а также XXII не дают соответствующих оксазолидонов-2. 13,3 г II пропускают в 23 г XI ( $0^\circ$ , 2 капли XII), оставляют на 24 часа при  $20^\circ$ , при нагревании до  $70^\circ$  происходит бурная р-ция, получают 4,2 г фракции, т. кип. 127/13 мм,  $n_D^{20}$  1,5031, представляющей собой, судя по ИК-спектру, смесь изомерных *бис*-2-хлорэтилтион- и тиолкарбонатов; кроме того, найден дихлорэтан — продукт распада 2-хлорэтилового эфира хлормуравьиной к-ты, образующегося в начале реакции.

А. Файнзилберг



39548. Синтез  $\gamma$ -лактонов со сложными функциональными группами. Дрё (Synthèse de  $\gamma$ -olides à fonctions complexes. Dreux Jacques), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 11—12, 1777—1779 (франц.). Сложные эфиры с активной  $\text{CH}_2$ -группой, напр.,  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ , реагируют в присутствии изопропилата Al (I) с  $\alpha$ -кетонами,  $\text{HOC}(\text{RR}')\text{COCH}_3$  (II) (здесь и далее  $\text{a R} = \text{H}$ ,  $\text{R}' = \text{CH}_3$ ;  $\text{b R} = \text{R}' = \text{CH}_3$ ;  $\text{v R} = \text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5$ ;  $\text{r R} = \text{CH}_2\text{OCH}_3$ ,  $\text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5$ ), образуя через стадию промежуточного кетона  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}(\text{RR}')\text{COCH}_3$ , непредельные лактоны  $\text{RR}'\text{CC}(\text{CH}_3) = \text{C}(\text{COCH}_3)\text{COO}$  (III). Аналогично из малоновой

и циануксусного эфиров и Пб получены соответствующие лактоны  $(\text{CH}_3)_2\text{CC}(\text{CH}_3) = \text{C}(\text{R})\text{COO}$  (IV).

При взаимодействии Пб с  $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{COOC}_2\text{H}_5$  получают лишь продукт алкоголиза последнего,  $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{COOC}(\text{CH}_3)_2\text{COCH}_3$ , выход 20%, т. кип.  $143-144/11$  мм,  $n_D^{16} 1.4480$ ,  $d_4^{16} 0.997$ ; семикарбазон (СК), т. пл.  $208-209^\circ$ . Смесь 0,33 моля сложного эфира, 0,33 моля II и 2 г I кипятят, отгоняют за 10 сек. по 1 капле смеси, нагревают еще несколько часов и перегоняют смесь в вакууме. Указаны III, выход в %, т. кип. в  $^\circ\text{C}/\text{мм}$ ,  $d_4$  (т-ра в  $^\circ\text{C}$ ),  $n_D$  (т-ра в  $^\circ\text{C}$ ), т. пл. в  $^\circ\text{C}$  СК, продолжительность кипячения, начальная и конечная т-ра реакционной смеси; а 29, 145/23, 1,137 (17), 1,4938 (17), 207—208, 4, 128—170; б 57, 137—139/17, т. пл.  $50^\circ$ , 225, 3,5, конечная т-ра  $168^\circ$ ; в 41, 149—151/17, 1,058 (18), 1,4828 (18), 228,  $\sim 4$  130—175; г 27, 163—164/17, 1,113 (18), 1,4842 (18), 204, 3,5, конечная т-ра  $170^\circ$ . IV, R =  $\text{COOC}_2\text{H}_5$ , 18, 168/16, т. пл.  $36^\circ$ , —, 10, 132—163; IV, R = CN, 18, 164—165/13, т. пл.  $43^\circ$ , —, 8, 150—175. Гидрированием Пб над скелетным Ni получают в зависимости от кол-ва  $\text{H}_2$   $(\text{CH}_3)_2\text{CC}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{COCH}_3)\text{COO}$ , т. кип.  $121-122/10$  мм,

$n_D^{18} 1.4550$ ,  $d_4^{18} 1.061$ ; СК, т. пл.  $215^\circ$ , и  $(\text{CH}_3)_2\text{CC}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CHONCH}_3)\text{COO}$  (V), т. кип.  $138-139/$

$15$  мм,  $n_D^{24.5} 1.4587$ ,  $d_4^{24.5} 1.059$ . Кипятят 3 часа 44 г V с 20 мл 10 н. HCl в 100 мл воды, получают 8,5 г  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COCH}_3$ , т. кип.  $69-72/24$  мм,  $n_D^{21} 1.4457$ ,  $d_4^{21} 0.867$ ; СК, т. пл.  $163.5^\circ$ . Последний гидрировали над Ni, получен  $(\text{CH}_3)_2\text{CC}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COCH}_3$ , т. к.  $165-167/760$  мм,  $n_D^{21} 1.4420$ ; СК, т. пл.  $160^\circ$ . Б. М.

39549. Синтез цианистого водорода из окиси углерода и аммиака через промежуточное образование формамида. I. Синтез метилформината. Хатано, Андо. II. Синтез формамида. Хатано, Андо. III. Синтез цианистого водорода. Хатано. IV. Выделение цианистого водорода. Хатано. V. Термическое разложение формамида в присутствии воды, кислорода, формиата аммония, метанола, аммиака, фосфорной кислоты, муравьиной кислоты и двуокиси углерода. Хатано, Симидзу. VI. Термическое разложение формамида в присутствии Cu, Mn, латуни и Cu-Mn-сплава. Хатано (Hatanoto Takuya, Ando Joshihisa, Shimizu Kazuo), Toki koge sikanse hokoku, Repts. Govt. Chem. Industr. Res. Inst. Tokyo, 1956, 51, № 4, 133—138, 139—143, 144—159, 160—166, 174—177, XI—XIV (японск.; рез. англ.).

I. Взаимодействием  $\text{CH}_3\text{OH}$  и CO в присутствии Na как катализатора (2%-ный р-р Na в  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) при  $50-70^\circ$  получен  $\text{HCOOCH}_3$ . Исследовано влияние т-ры, давления CO и кол-ва Na. Увеличение кол-ва Na и давления CO ускоряет р-цию. Максим. выход метилформиата 90,5%.

II. Формамид (I) (исходный продукт для синтеза

HCN) получен взаимодействием метилформиата и  $\text{NH}_3$  при нормальных давлениях и т-ре и добавлении небольшого кол-ва I в исходную смесь. Р-ция должна проводиться в аппаратуре из Al, Sn и нержавеющей стали. Приведены физ. константы I.

III. С целью получения HCN изучалось термич. разложение I в паровой фазе при  $530-600^\circ$  в кварцевой трубке. В качестве катализатора применяли Al, покрытый электролитич. методом  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Выход HCN 90%. В присутствии геля  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и Fe I разлагается на  $\text{NH}_3$  и CO.

IV. С целью очистки HCN, полученной из I, от  $\text{NH}_3$ , образуемого за счет побочной р-ции, изучалась растворимость HCN, скорость гидролиза HCN в разб.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Чистый HCN получают перегонкой реакционной массы, разбавленной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

V. При термич. разложении I изучалось влияние добавок ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{HCOONH}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{CO}_2$ ) на выход HCN. Лучший выход достигнут при применении  $\text{CO}_2$ .

VI. Исследовалось термич. разложение I при  $450-600^\circ$  в присутствии Fe, Cu, Mn, латуни и сплава Cu-Mn. При применении Fe и латуни при  $600^\circ$  образуется  $\text{CO}_2$  и  $\text{NH}_3$ . С наилучшим выходом HCN получен при  $550^\circ$  в присутствии Cu, содержащей 1,4% Mn. Резюме автора.

39550. О получении ацетонциангидрида (а-оксипропанонитрила) из ацетона и цианистого натрия. Кабаианов Вл., Михайлов М., Докл. АН СССР, 1957, 117, № 2, 234—236

Для синтеза метилметакрилата исходным сырьем является ацетонциангидрин (I). I получен взаимодействием  $\text{CH}_3\text{COCH}_3 \cdot \text{SO}_2$  (II) с ацетоном и NaCN в присутствии 8 г-молей воды на 1 г-моль II при  $25^\circ$  по схеме:  $\text{II} + \text{NaCN} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{OH})(\text{SO}_3\text{Na})\text{CH}_2\text{CN}$ . При использовании 20—30%-ного избытка ацетона выход достигает  $> 95\%$  при конц-и I  $95\%$ , которую определяли титрованием р-ра I в 10%-ном KOH 0,1 н. р-ром  $\text{AgNO}_3$ . К 155 г 95%-ного NaCN добавляют 210 г воды и 150 г 95%-ного ацетона, через 15 мин. при  $25^\circ$  и размешивании за 1,5 часа по каплям добавляют 180 г II (получают насыщенный ацетона  $\text{SO}_2$ ), через 1 час при pH 8—9 отфильтровывают  $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и промывают ацетоном. Фильтрат подкисляют конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до pH 2 и перегоняют при  $60-70/70$  мм, выход I 94—96%.

39551. Химия 1,4-диаминобутadiens-1,3. III. Периаминоирование вторичными аминами. Фегля, Бортник, Мак-Кивер, Фарнум (Chemistry of 1,4-diamino-1,3-butadienes. III. Transamination with secondary amines. Fegley Marian F., Bortnick Newman M., McKeever Charles H., Farnum Florence B.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 17, 4734—4736 (англ.).

$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}=\text{CHCH}=\text{CHN}(\text{CH}_3)_2$  (I) реагирует в присутствии к-т с аминами  $\text{R}_2\text{NH}$ , обменивая  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -группу на  $\text{R}_2\text{N}$  и образуя транс-транс- $\text{R}_2\text{NCH}=\text{CHCH}=\text{CHNR}_2$  (II). Морфолин (III) реагирует даже без катализатора, но дает в этом случае 1,4,4-триморфобнобутен (IV), который при плавлении превращается в II, R = N-морфоллин (IIa). 0,25 моля I, 0,58 моля  $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{NH}$ , 10 капель  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 5 капель конц. HCl выдерживают при  $50-58/60-70$  мм 7,5 часа, нейтрализуют  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и отгоняют II, R =  $n\text{-C}_4\text{H}_9$ , выход 49%, т. кип.  $148-157/0,03$  мм,  $n_D^{24} 1.5089$ , 0,25 моля I, 0,69 моля III,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и HCl нагревают за 3 часа до  $60^\circ$ , через час разбавляют пентаном и кипятят. Выход IIa 89%, т. пл.  $139-141^\circ$ . Через смесь 0,15 моля I и 0,34 моля III продувают  $\text{N}_2$  4 дня, получают 19,5 г IV, т. пл.  $78-83^\circ$ ,  $\lambda_{\text{макс}} 284$  мк. Получены II (данные R, выход в %, т. кип. в  $^\circ\text{C}/\text{мм}$ , отношение I :  $\text{R}_2\text{NH}$ ,

в скобках время р-ции в часах и т-ра в °C):  $C_2H_5$ , 10, 77/0,15,  $n_D^{25} 1,5403$ , 0,75:2,2 (40, 27—41);  $C_6H_5CH_2$ , 6, т. пл. 136—137,5, 0,164:0,33 (3, 50);  $R_2N$  = пирролидил, 72, т. пл. 94—97°, 0,37:1 (18, 30—50);  $R_2N$  =  $CH_2$  =  $CHOSCH_2CH_2N(CH_3)$ , 32, 150—157/0,1,  $n_D^{20} 1,5400$ , 0,4:1,01 (8, 46).  $C_6H_5NHCH_3$  энергично реагирует с I, но продукты р-ции разлагаются при перегонке. Приведены сравнительные данные по т-рам кипения, т-рам плавления,  $n_D$ ,  $\lambda_{\max}$  и  $\epsilon_{\max}$  в УФ-области для II и их цис, транс-изомеров. Сообщение II см. РЖХим, 1958, 32465.

Г. Кондратьева  
39552. Реакция Дильса — Альдера для диеновых систем, содержащих азот. III. Реакции бис-(4-диметиламиноанила)-глиноксала. Томимацу (Tomimatsu Yoshio), Якугаку дзассей, J. Pharm. Soc. Japan, 1957, 77, № 3, 286—289 (японск.; реангл.).

Бис-(4-диметиламиноанил)-глиноксала (I) вступает в диеновую конденсацию с хиноном и дает 1,4-бис-(*n*-диметиламинофенил)-5,8-дикето-1,4,4а,5,8,8а-гексагидрохиноксалин (II). Строение II подтверждено анализом и ИК-спектром. При р-ции I с малеиновым ангидридом (III) диеновая конденсация не идет, в присутствии даже следов воды в р-ителе образуется за счет гидролиза *n*-диметиламиноанилид малеиновой к-ты (IV). К р-ру 4 г 30%-ного водн.  $(CHO)_2$  в 15 мл спирта добавляют при 0° 5,6 г *n*-диметиламиноанилина в 15 мл спирта и оставляют на 30 мин., получают I, выход 90%, т. пл. 256—257° (разл.; из бэл.). Нагревают в запаянной трубке 1 г I и 0,35 г II в 30 мл  $C_6H_6$  6 час. при 160—170°, получают II, выход 35%, т. пл. 208—209° (из бэл.). 1 г I и 0,65 г III оставляют в 30 мл  $CHCl_3$  на 24 часа, получают IV. Приведены ИК-спектры II и IV. Сообщение II см. РЖХим, 1958, 32481.

Н. Швецов  
39553. Аминокетокарбоновые кислоты. IV. Выделение некоторых  $\alpha$ -оксо- $\omega$ -аминокетокетонных кислот из их 2,4-динитрофенилгидразонов. Махолов (Aminoketokarbonové kyseliny. IV. Uvolňování některých  $\alpha$ -oxo- $\omega$ -aminoketokarbonových kyselin z 2,4-dinitrofenylhydrazonů. Macholán Lumír, Chem. listy, 1957, 51, № 7, 1382—1383 (чешск.)).

$\alpha$ -Кето- $\omega$ -аминокетокетонные к-ты (I), которые обычно осаждают из смесей в виде малорастворимых 2,4-динитрофенилгидразонов (ДНФГ), выделяются из последних с помощью  $C_6H_5CHO$  или анисового альдегида. 0,5 г хлоргидрата ДНФГ нагревают в 150 мл 1 н.  $HCl$  5 мин. с 0,2 г  $C_6H_5CHO$  или 0,25 г I, охлаждают, фильтруют и упаривают в вакууме. Остаток высушивают над  $KOH$  и промывают  $CH_3COOH$  и эфиром. Получены хлоргидраты следующих I (I, выход  $HCl$ -соли в %, т. пл. в °C):  $\alpha$ -кето- $\gamma$ -аминомасляная к-та, 83,4, 154—156;  $\alpha$ -кето- $\delta$ -аминовалериановая к-та, 68,4, 97—140;  $\alpha$ -кето- $\varepsilon$ -аминокапроновая к-та, 71,2, 145—150 (все т. пл. с разл.). Сообщение III см. РЖХим, 1958, 25073.

Ж. Ковач  
39554. Синтетические обезболивающие вещества. XVII. Сложные эфиры 3-диалкиламино-2-метил-1,1-диалкилпропан-1-олов. Назаров И. Н., Казарян Л. З., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 12, 3302—3309.

Присоединением  $(CH_3)_2NH$  (I), диэтиламина и пиперидина к метилметакрилату (II) получены метиловые эфиры  $\beta$ -диметиламино-(III),  $\beta$ -диэтиламино-(IV) и  $\beta$ -пиперидиноэтилового к-та (V). Р-цией III и IV с алифатич. и ароматич.  $R'MgX$  синтезированы аминоспирты  $R_2NCH_2CH(CH_3)CR_2'OH$  (A). Бензоаты, *n*-нитро- и *p*-аминобензоаты этих спиртов испытаны в качестве анестетиков. Некоторые из них обладают значительной анестезирующей активностью. *n*-Аминобензоаты уступают по активности бензоатам. 68 г сухого I пропускали за 1 час в 100 г II и 50 мл  $CH_3OH$ , через 3 дня отгоняли III, выход 93%, т. кип. 70—71°/24 мм,  $n_D^{20} 1,4201$ ,  $d_4^{20} 0,9116$ ; пикрат, т. пл. 76°. Аналогично полу-

чали IV и V, выходы 85 и 95%, т. кип. 85—85,5°/25 мм,  $n_D^{20} 1,4281$ , и 89—90°/3 мм,  $n_D^{25} 1,4512$ , 36,2 г III в 70 мл эфира прибавляли ( $< -5^\circ$ ) к  $CH_3MgJ$ ; выход 4-диметиламино-2,3-диметилбутанола-2 (VI) 73,2%, т. кип. 59—60/10 мм,  $n_D^{20} 1,4285$ ,  $d_4^{20} 0,8394$ . Аналогично получали и другие аминоспирты ф-лы A (перечисляются R, R', выход в %, т. кип. в °C/мм,  $n_D^{20}$ ,  $d_4^{20}$ ):  $CH_3$ ,  $C_2H_5$ , 82,9, 51—51,5/2, 1,4437, 0,853;  $CH_3$ ,  $C_3H_7$ , 88,5, 63—64/1, 1,4225, 0,841;  $CH_3$ ,  $C_4H_9$  (VII), 70,5, 83—84/2, 1,4465, 0,8454;  $CH_3$ , *изо*- $C_5H_{11}$  (VIII), 56,2, 97—98/1, 1,4490, 0,8474;  $C_2H_5$ ,  $CH_3$ , 57,9, 70—71/6, 1,4405, 0,8465;  $C_2H_5$ ,  $C_2H_5$ , 47,8, 87—88/5, 1,4367, 0,834;  $C_2H_5$ ,  $C_3H_7$  (IX), 33,2, 75—76/2, 1,4335, 0,827;  $C_2H_5$ ,  $C_4H_9$  (X) 36,1, 93—94/2,5, 1,4405, 0,833;  $C_2H_5$ , *изо*- $C_5H_{11}$  (XI), 58,1, 135—135,5/3,5, 1,4503, 0,843. При получении аминоспиртов VII—XI образуются также аминокетоны общей ф-лы  $R_2NCH_2CH(CH_3)COR'$  (перечисляются R, R', выход в %, т. кип. в °C/мм,  $n_D^{20}$ , т. пл. в °C 2,4-динитрофенилгидразона):  $CH_3$ ,  $C_4H_9$ , 10, 60—63/2, —, —;  $CH_3$ , *изо*- $C_5H_{11}$ , 28, 63—64/1, 1,4315, —, —;  $C_2H_5$ ,  $C_3H_7$ , 9, 65—67/6, 1,4299, 157—158;  $C_2H_5$ ,  $C_4H_9$ , 5, 64—65/4, —, 116—116,5;  $C_2H_5$ , *изо*- $C_5H_{11}$ , 10, 95—96/4, 1,4322, 111,5—112,31 г III в 50 мл эфира прибавляли ( $< -5^\circ$ ) к  $C_6H_5MgBr$ , через 12 час. отгоняли эфир, добавляли 250 мл  $C_6H_6$  и 50 мл насыщ. р-ра соды, из бензолиного слоя выделяли 3-диметиламино-2-метил-1,1-дифенилпропанол-1 (XII), в виде масла, которое очищали через  $HCl$ -соль, выход XII 83%, т. пл. 94—95°; хлоргидрат, т. пл. 238—239°; пикрат, т. пл. 82—83°. Аналогично получены 3-*N*-пиперидино-(XIII) (выход 85%, т. пл. 122—122,5°) и 3-диэтиламино-2-метил-1,1-дифенилпропанол-1 (XIV), выход 78%, т. пл. 79—79,5°; хлоргидрат, т. пл. 141—142°. При попытке этерифицировать XII—XIV они дегидратируются. Нагреванием 20 г XII с 40 мл конц.  $HCl$  и 133 мл лед.  $CH_3COOH$  получено 12 г 3-диметиламино-2-метил-1,1-дифенилпропена-1 (XV), т. пл. 56—56,5°; хлоргидрат, т. пл. 191—191,5°, пикрат, т. пл. 172,5—173°. Гидрирование XV над Ni приводит к 3-диметиламино-2-метил-1,1-дифенилпропану, т. кип. 142—142,5°/3 мм,  $n_D^{20} 1,5543$ ,  $d_4^{20} 0,9865$ ; хлоргидрат, т. пл. 185,5—186°. 15,2 г  $C_6H_5COCl$  добавляли к 10 г VI и 0,56 г  $Mg$  в 50 мл  $C_6H_6$  нагревали 50 мин. (90°), отгоняли  $C_6H_6$ , нейтрализовали содой, извлекали эфиром, из вытяжки осаждали хлоргидрат бензоата VI (XVI), выход 56,5%, т. пл. 163—164°. Аналогично получены другие бензоаты и *n*-нитробензоаты, 5 г хлоргидрата *n*-нитробензоата 1-диметиламино-2,3-диметилгексанола-3 в 50 мл  $CH_3OH$  гидрировали над Ni (70—80°, 20 ат), фильтрат упаривали в вакууме, извлекали эфиром и осаждали  $(COOH)_2$ , оксалат *n*-аминобензоата-1-диметиламино-2,3-диметилгексанола-3, выход 93%, т. пл. 159,5—160°. Аналогично получали и другие *n*-аминобензоаты. Приведены полученные эфиры общей ф-лы  $R_2NCH_2CH(CH_3)CR_2'OCOC_6H_4X$  (перечисляются R, R', X, выход в %, т. кип. в °C/мм, т. пл. хлоргидрата в °C, т. пл. оксалата в °C):  $CH_3$ ,  $C_2H_5$ , H (XVII), 65, —, 162—162,5, —;  $CH_3$ ,  $C_3H_7$ , H, 65, —, 172—172,5, —;  $CH_3$ ,  $C_4H_9$ , H, (XVIII), 76, —, 140—145;  $CH_3$ , *изо*- $C_5H_{11}$ , H (XIX), 75, —, 144—145;  $CH_3$ ,  $NO_2$ , 79,5, —, 214—214,5, —;  $CH_3$ ,  $C_2H_5$ ,  $NO_2$ , 85, —, 184,5—185, —;  $CH_3$ ,  $C_3H_7$ ,  $NO_2$ , 57, —, 174—174,5, —;  $CH_3$ ,  $C_4H_9$ ,  $NO_2$ , 89, —, 142—143, —;  $CH_3$ , *изо*- $C_5H_{11}$ ,  $NO_2$ , 80, —, —;  $CH_3$ ,  $CH_3$ ,  $NH_2$  (XX), 73,5, т. пл. 123—123,5, 169,5—170,5 (дихлоргидрат), —;  $CH_3$ , *изо*- $C_5H_{11}$ ,  $NH_2$ , 50, —, —, 118—119;  $C_2H_5$ ,  $CH_3$ , H (XXI), 49, —, —, 126,5—127;  $C_2H_5$ ,  $C_2H_5$ , H, 25, 103—107/2,5, —, —;  $C_2H_5$ ,  $C_3H_7$ , H, 48, 95—98/1,5, —, —;  $C_2H_5$ ,  $C_4H_9$ , H, 25, 85—87/1, —, —;  $C_2H_5$ , *изо*- $C_5H_{11}$ , H, 23, 91—93/1, —, —;  $C_2H_5$ ,  $CH_3$ ,  $NO_2$ , 75,5, —, 170—170,5, —;  $C_2H_5$ ,  $CH_3$ ,  $NH_2$  (XXII), 62,5, —, 175—176, 153,5—154. Большинство соединений, содержащих группу  $(C_2H_5)_2N$ , не дают кристаллич. хлоргидратов и оксалатов. Хлоргидраты XVI и XVII в три



паза активнее новокаина, а хлоргидрат XX равен новокаину. Оксалат XX почти лишен активности, так же как оксалаты XVIII и XIX; оксалаты XXI и XXII анестезирующей активностью не обладали. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 60482. А. Файнзилберг

39555. Синтетические обезболивающие вещества.

XVIII. Анилиды и замещенные амиды  $\beta$ -диалкиламиноизомасляных и некоторых ароматических кислот. Назаров И. Н., Казарян Л. З., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 12, 3309—3314

Синтезированы анилиды, *n*-метил-, *n*-алкоксианилиды и замещ. амиды  $\beta$ -диметиламино-(I к-та),  $\beta$ -диэтиламино-,  $\beta$ -*N*-пиперидиноизомасляной к-ты (II к-та), а также  $\gamma$ -диэтиламинопропиламы бензойной (III), *n*-нитро-(IV) и *n*-аминобензойной к-т (V). Из полученных соединений заметной анестезирующей активностью (равной новокаину) обладает только анилид II, остальные препараты проявляют некоторую спазмолитич. активность. К  $\text{CH}_3\text{ONa}$  (из 8 г Na и 150 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) прибавляли 37,8 г *n*-ацетиламинофенола, затем 41 г  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ , нагревали 6 час., выход *n*-бутоксинанилида (VI) 81%, т. пл. 112°. 40 г VI и 300 мл 25%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  кипятили 1 час, из кристаллич. сульфата VI выделяли 4%-ным  $\text{NaOH}$  (60°) *n*-бутоксинанилин, выход 85%, т. кип. 127—128°/8 мм,  $n_D^{20}$  1,5335. К  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$  прибавляли за 30 мин. 9,5 г анилина и через 40 мин. 14,5 г метилового эфира I в 50 мл эфира, через 2 часа гидролизovali 50 мл воды, извлекали эфиром анилид I (Ia), выход 88,3%, т. кип. 145—146°/4 мм; хлоргидрат, т. пл. 137—138°. Аналогично получены и другие соединения общей ф-лы  $\text{R}_2\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CONHC}_6\text{H}_4\text{X}$  (перечисляются X, выход в %, т. кип. в °C/мм, т. пл. хлоргидрата в °C): а)  $\text{R} = \text{CH}_3$ :  $\text{CH}_3$ , 69,5, 158—159/2, 171—171,5;  $\text{OCH}_3$ , 60,5, 172—174/1, 179—179,2;  $\text{OC}_4\text{H}_9$ , 69, 195—196/2, 153—153,2;  $\text{OC}_5\text{H}_{11}$ -*изо*, 65, 205—206/2, 139—140; б)  $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ :  $\text{CH}_3$ , 66,2, 167—168/1,5, —;  $\text{CH}_3$ , 65,3, 165—166/1, —;  $\text{OCH}_3$ , 60,9, 175—176/1, —;  $\text{OC}_4\text{H}_9$ , 75,1, 207—208/2, —;  $\text{OC}_5\text{H}_{11}$ -*изо*, 75,2, 210—212/0,5, —; в)  $\text{RR} = -(\text{CH}_2)_5-$ :  $\text{H}$ , 62,2, 176—177/1, 103—104 (сульфат);  $\text{CH}_3$ , 63, 205—207,1, 181—181,5;  $\text{OCH}_3$ , 55,7, 208—210/1, 186—187;  $\text{OC}_4\text{H}_9$ , 65,5, 231—233/3, 156—156,5;  $\text{OC}_5\text{H}_{11}$ -*изо*, 42,2, 224—225/1, 179—180. Соединения группы б) не дают кристаллич. хлоргидратов. 100 г  $\text{CH}_2 = \text{CHCN}$  прибавляли за 40 мин. к 146 г  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ , нагревали до 70°, через 12 час. получали 95,2%  $\beta$ -диэтиламинопропионитрила (VII), т. кип. 93—93,5°/21 мм. Гидрированием 240 г VII в 0,5 л 12%-ного *p*-ра  $\text{NH}_3$  в  $\text{CH}_3\text{OH}$  над Ni (начальное давление  $\text{H}_2$  100 ат, 115°, 2 часа) получен  $\gamma$ -диэтиламинопропиламин (VIII), выход 73,5%, т. кип. 168—168,5°,  $n_D^{20}$  1,4356. К  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$  прибавляли 13 г VIII в 50 мл эфира, через 30 мин. 14,5 г метилового эфира I в 50 мл эфира, аналогично Ia выделяли  $\gamma$ -диэтиламинопропиламид I, выход 54%, т. кип. 138°/12 мм. Аналогично получали и другие амиды общей ф-лы  $\text{YCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COX}$  (перечисляются Y, X, выход в %, т. кип. в °C/мм):  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ ,  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}$ , 69,6, 115—116/3;  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}$ ,  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}$ , 75,2, 129—130/3;  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}$ ,  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}$ , 77,2, 153—154/2;  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}$ , 61,8, 173—174/3. К 29 г  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$  в 50 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$  добавляли 35 г VIII, нагревали 1 час, выход III 94,4%, т. кип. 185°/3 мм. Аналогично проведена р-ция  $n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COCl}$  с 35 г VIII; продукт р-ции растворяли в 10%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (60°), *p*-р насыщали NaCl, через 12 час. отделяли сульфат IV (80%, т. пл. 174°), из которого получали хлоргидрат IV, т. пл. 180—181°. 26 г последнего в 150 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  гидрировали над 5 г Ni (70°, 3 часа, начальное давление  $\text{H}_2$  92 ат), выход V 87,5%, т. кип. 252—253°/3 мм, т. пл. 125° (кристаллизуется при добавлении эфира). А. Файнзилберг

39556. Новый метод синтеза формамидина. Одо, Итикава, Сираи, Сугино (A new method for

the preparation of formamidine. Odo Keijiro, Ichikawa Eiichi, Shirai Kozo, Sugino Kiichiro), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 12, 1715 (англ.)

Электролитическим восстановлением  $\text{NH}_2\text{CN}$  (I) в 8%-ном  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  синтезирован  $\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}$  (II). Изучение механизма р-ции показало, что восстановление I и II на Pd-катализаторе проходит с колич. выходом и быстрее, чем электролитически. 20 г Pd/C, содержащего 1,4% Pd, в 200 мл воды восстанавливали в токе  $\text{H}_2$ , затем 3 часа ( $\sim 20^\circ$ ) при пропускании  $\text{H}_2$  добавляли 100 мл 12%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (или 100 мл 9%-ной HCl) и водн. р-р 11 г свежеприготовленного 97%-ного I в 100 мл воды порциями по 4,5 мл в 3 мин. Когда поглотилось 0,25 моля  $\text{H}_2$ , смесь отфильтровывали, pH фильтрата доводили до 4,8—5 добавлением амберила IR4B, упарили досуха в вакууме (60°), выделяли II · 1/2  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , выход 95%, т. пл. 156—158° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), или HCl · II, выход 92%, т. пл. 76—78° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ).

В. Тынянкина

39557. Синтез и фармакология некоторых полимереновых бисониевых соединений. Вильямс, Идальго, Халверстадт (The synthesis and pharmacology of some polymethylene bisonium compounds. Williams A. R., Hidalgo John, Halverstadt I. F.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1956, 45, № 6, 423—426 (англ.)

Для получения менее токсичных соединений синтезированы сульфониевые аналоги пента- и гексаметины и некоторые  $\text{S}_2\text{S}'$ -полиметилена-бис-тиурониевые соли. 0,05 моля полиметиленадидибромид и 0,1 моля замещ. тиомочевины в 100 мл 95%-ного спирта кипятят 4 часа, получают соединение общей ф-лы  $[\text{RHN}(\text{RHN}=\text{CS}(\text{CH}_2)_x\text{SC}(\text{=NHR})\text{NHR})^+ 2\text{Br}^-]$  (приведены R, x и т. пл. в °C):  $\text{H}$ , 6, 203—205 (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ );  $\text{CH}_3$ , 6, 137 (из сп.);  $\text{C}_2\text{H}_5$ , 6, 119—120 (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ -ацетона); *изо*- $\text{C}_3\text{H}_7$ , 6, 169—170° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ -ацетона);  $n\text{-C}_4\text{H}_9$ , 6, 90—93 (из ацетона);  $\text{C}_2\text{H}_5$ , 2, 189—190 (из сп.). Неочищ. бромистый гексаметилен-бис-тиуроний, получаемый из 0,1 моля 1,6-дибромгексана (I) и 0,2 моля тиомочевины, в 240 мл 10%-ного  $\text{NaOH}$  встряхивают 2 часа с 0,22 моля  $\text{CH}_3\text{J}$ , получают 1,6-бис-(метилтио)-гексан (II), выход 76%, т. кип. 150—152°/25 мм. Из II и  $\text{CH}_3\text{J}$  в  $\text{CH}_3\text{OH}$  (40—50°,  $\sim 12$  час.) получают йодистый гексаметилен-бис-диметилсульфоний, выход 91%, т. пл. 140—144°. Аналогично получают йодистый пентаметилен-бис-диметилсульфоний, т. пл. 179—181°. Кипячением (8 час.) 6 г 1,5-дидиопентана и 5 г диметилсульфида в 30 мл ацетона и 1 мл воды выделяют 3,4 г в-ва с т. разл. 203—205°, которому приписано строение йодистого триметилсульфония (ср. Steinkopf W., Muller S., Ber., 1923, 56, 1926; Cahours A., Ann. chim. et phys., 1877, 10, 29). Бромистый 1,1'-гексаметилен-бис-(1-этилпиперидиний), выход 76%, получен из 0,05 моля I и 0,14 моля 1-этилпиперидина в 40 мл пропанола-2 (70°, 5 дней), т. пл. 284—285° (из пропанола-2). Из 2,6-лупетидина и I в 100 мл  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$  (кипение, 44 часа) получают 1,1'-гексаметилен-бис-(2,6-лупетидина) (III), т. пл. 73—74° (из водн.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). 4 г III и 20 г  $\text{CH}_3\text{J}$  в 25 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  кипятят 16 час., выделяют 4,1 г йодистого 1,1'-гексаметилен-бис-(1-метил-2,6-лупетидина), т. пл. 252° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ -эф.). Соответствующее йодистильное производное получить не удалось. М. Колосова

39558. Гидрирование винилциклопропана и 1-метил-1-изогексенилциклопропана в присутствии платины и палладия. Казанский Б. А., Лукина М. Ю., Сальникова Л. Г., Докл. АН СССР, 1957, 116, № 2, 301—304

Винилциклопропан (I) над Pd-чернью легко (при +2°) присоединяет 2 моля  $\text{H}_2$ , превращаясь в *n*-пентан (II). Если прервать гидрирование, присоединив

1 моль  $H_2$  то образуется более сложная смесь, содержащая, судя по кривой разгонки и физ. свойствам фракций, непрореагировавший I, II, пентен-1 и пентен-2. При гидрировании I над Pt-чернью присоединяется ~1,3 моля  $H_2$  и образуется смесь этилциклопропана и II. 1-метил-1-изогексенциклопропан (III) над Pt-чернью при ~20°, а также над Cu-Cr-катализатором при 100° и 130 ат гладко превращается в 1-метил-изогексилциклопропан (IV), т. кип. 154,8—155,0°/760 мм,  $n_D^{20}$  1,4193,  $d_4^{20}$  0,7544. Над Pt-чернью III поглощает ~1,6 моля  $H_2$  и превращается в смесь IV с 2,6-диметилотаном (V). Гидрирование в этом случае протекает, по-видимому, следующим образом: часть  $H_2$  присоединяется к двойной связи (ДС) в боковой цепочке, а часть расходуется на гидрирование изомерного углеводорода, у которого ДС под влиянием Pd-черни передвинулась в положение, сопряженное с циклопропановым кольцом, и который, присоединяя 2 моля  $H_2$ , превращается в V. Над Pt-чернью перемещения ДС не происходит и при гидрировании образуется только IV. IV над Pt/C при 180° присоединяет  $H_2$  и превращается в 2,2,6-триметилпентан (гидрогенолиз с разрывом C—C-связи, расположенной против заместителя). I (т. кип. 40—40,2°/760 мм,  $n_D^{20}$  1,4140,  $d_4^{20}$  0,7197) получен по ранее описанному методу (Slaby V. A.), J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 4930), а III синтезирован по Кижнеру (ЖРХО, 1918, 50, 1), т. кип. 161—161,5°/760 мм,  $n_D^{20}$  1,4400,  $d_4^{20}$  0,7770. Л. Хейфиц

39559. Химия цианистого карбонила. II. Воздействие цианистого карбонила на 1,1-дифенилэтилен. Образование соединения, принимаемого за производное циклопропана. Ахматович О., Леплявы М., Бюл. Польск. АН, 1955, Отд. 3, 3, № 10, 543—548; Bull. Acad. polon. sci., 1955, Cl. 3, 3, № 10, 547—548 (англ.)

При взаимодействии  $CO(CN)_2$  с 1,1-дифенилэтиленом в р-ре гексана при 20° получен 2-оксид-2,3-дициан-1,1-дифенилциклопропан (I), выход более 60%, т. пл. 108°, и соединения  $C_{30}H_{22}N_2$ , выход 10%, т. пл. 173°, и  $C_{28}H_{24}$ , выход ~3%, т. пл. 72. Р-ция идет, по-видимому, с промежуточным образованием нормального продукта присоединения по двойной связи  $(C_6H_5)_2C(CN)_2$  (COCN). Авторы высказывают предположение, что подобный тип р-ции является общим для олефинов, за исключением случаев сверхсопряжения (ср. сообщение I, РЖХим, 1958, 39575). Строение I подтверждено следующим рядом превращений. При гидролизе I водн. КОН выделяются 2 моля  $NH_3$  и образуется К-соль 1,1-дифенил-2-оксидциклопропан-2,3-дикарбоновой-2,3 к-ты (II к-та) или при более мягких условиях — моноамид II (III). Ag-соль II дает с  $CH_3I$  диметилловый эфир II (IV), форма с т. пл. 125—127° (IVa). При попытках выделить свободную II наблюдалась циклолактольная перегруппировка ее в  $\alpha$ -кето- $\beta$ , $\beta$ -дифенилглутаровую к-ту, немедленно превращающуюся в лактол (V), т. пл. 163,5—165°, строения  $(HOOC)(HO)CC(C_6H_5)_2CH_2COO$ . Ацетат V, т. пл.

144—145°. V при обработке  $SOCl_2$  и  $CH_3OH$  дает лактон монометилового эфира  $\alpha$ -метокси- $\alpha$ -окси- $\beta$ , $\beta$ -дифенилглутаровой к-ты, т. пл. 87,5—89°. Декарбосилирование V приводит к лактону  $\gamma$ , $\gamma$ -диокси- $\beta$ , $\beta$ -дифенилпропионовой к-ты, т. пл. 108,5—110,5°. При подкислении III вследствие циклолактольной перегруппировки образуется амид V, т. пл. 207—209°, превращающийся в V при действии КОН и подкислении. При нагревании К-соли V в щел. р-ре происходит обратная лактолциклолактольная перегруппировка с образованием К-соли II. Действием на V 1%-ного спирта. р-ра HCl на холоду получают IV [форма с т. пл. 124,5—125,5° (IVb), дающая депрессию т-ры плавления смешанной пробы с IVa]. IVb дает ацетат с т. пл. 103—105°, тогда как IVa

не ацетируется. IVa и IVb, по-видимому, являются цис- и соответственно транс-изомерами IV. В. Антонов 39560. Исследования в ряду циклобутана. III. Бензочиклобутадие. Неницеску, Аврам, Дину (Untersuchungen in der Cyclobutanreihe. III. Über Benzocyclobutadien. Nenitzescu Costin D., Avram Margarete, Dinu Doina), Chem. Ber., 1957, 90, № 11, 2541—2544 (нем.)

При обработке 1,2-дибромбензочиклобутена (I) амальгамой Li в абс. эфире образуется димер бензочиклобутадиена — 1,2-бензо-11,12-дигидродифенилен (II), выход 80%, т. пл. 74° (из сп.). Аналогичное дибромирование I в присутствии циклопентадиена (II) приводит к 1,4-эндометилена-1,4,11,12-тетрагидродифенилену (III) (выход 52%, т. кип. 82—84°/2 мм,  $n_D^{25}$  1,57317,  $d_4^{25}$  1,0539), который возникает в результате присоединения II к промежуточно образующемуся бензочиклобутадиену. Строение III подтверждено присоединением 1 моля  $H_2$  при гидрировании над Pd-чернью и образованием аддукта с фенилазидом [т. пл. 132° (из сп.)] и аддукта с  $CH_2N_2$  (IV), т. пл. 70° (из лигр.), что указывает на наличие в III напряженной циклич. двойной связи. Термич. расщепление IV приводит к пиразолу. Дибромирование I в присутствии фурана приводит к аддукту, аналогичному III, однако вследствие чрезвычайной склонности к полимеризации выделить его в чистом виде не удалось. Дибромирование I в присутствии бутадиена при —10° приводит не к соответствующему аддукту, а к II. Улучшена методика получения I. Р-р 80 г  $\alpha$ , $\alpha$ , $\alpha'$ , $\alpha'$ -тетрабром-о-ксилола в 600 мл абс. ацетона нагревают 52 часа на водяной бане со 105 г NaJ в 700 мл ацетона, отфильтровывают NaBr, упаривают до 750 мл смеси-ваг с конц. р-ром  $Na_2S_2O_3$  и разбавляют водой, выход I ~ 50%, т. пл. 52—53° (из сп. или петр. эф.). Сообщение II см. РЖХим, 1958, 36113. Л. Хейфиц

39561. Циклизация 3-этилпентана в этилциклопентан. Либерман А. Л., Васина Е. В., Казанский Б. А., Докл. АН СССР, 1957, 117, № 3, 430—432 Показано, что при пропускании 3-этилпентана (I) над 20%-ным Pt/C при 310° (объемная скорость 0,19—0,22 час<sup>-1</sup>) происходит частичная циклизация I в этилциклопентан (II), выход 5,7—12,5%, т. кип. 103,35—103,5°/760 мм,  $n_D^{20}$  1,4196,  $d_4^{20}$  0,7657; катализатор, кроме I и II, содержит также 1,2—1,9% олефинов и 0,4—0,7% ароматич. углеводородов, которые отделались хроматографированием на силикагеле. II выделен из дезароматизированного катализатора фракционированием на колонке эффективностью 100 Т. Т. I, полученный из  $C_2H_5MgBr$  и  $CO_2$  через триэтилкарбинол и 3-этилпентен-2, очищался перегонкой на колонке (100 Т. Т.) и хроматографированием на силикагеле, т. кип. 93,4°/760 мм,  $n_D^{20}$  1,3934,  $d_4^{20}$  0,6982. Л. Хейфиц

39562. Синтезы метилциклопентенов и доказательство их строения. Кохлэфль, Бажант, Шорм (Synthesis and proof of constitution of the methylcyclopentenenes. Kochloeffl K., Bažant V., Šorm F.), Сб. чехосл. хим. работ, 1957, 22, № 6, 1895—1901 (англ.; рез. русск.) См. РЖХим, 1956, 9726.

39563. Исследование производных ацетиленов. Часть LVIII. Структура аномального продукта карбоксилирования по Реппе. Ашуэрт, Уинтем, Уайтинг (Researches on acetylenic compounds. Part LVIII. The structure of an anomalous reppe carboxylation product. Ashworth P. J., Whitham G. H., Whiting M. C.), J. Chem. Soc., 1957, Nov. 4633—4640 (англ.)

При действии  $Ni(CO)_4$  на 1-бромпентин-2 (I) (6,7 г I при 45° за 20 мин. при перемешивании прибавляют к смеси 30 мл спирта, 4,6 мл  $CH_3COOH$ , 6,4 г



$\text{CH}_3\text{COONa}$ , 1,5 мл воды и 6 мл  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  с последующей кристаллизацией продукта р-ции из петр. эфира выделены 2-бутил-4-(1'-карбоксиэтил)-3-метилциклопентен-2-он (II) [выход 10%, т. пл. 106–107° (из водн. сп.)] и 2-бутилбутадие-2,3-овая к-та (III), выход 11,5%, т. пл. 68° (из петр. эф.). При действии  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  на тозилат гентин-2-ола-1 также получена смесь II (выход 2%) и III, выход 31%. При взаимодействии 1-йодгента-2 с  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  образовалась смесь II (выход 14,5%), III (выход 5%) и этилового эфира III, выход 17%, т. кип. 89°/14 мм,  $n_D^{17}$  1,4589. Метилловый эфир II (IV) приготовлен действием  $\text{CH}_2\text{N}_2$  на II (при действии  $\text{CH}_3\text{OH}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  вследствие пространственной затрудненности  $\text{COOH}$ -группы II возвращается неизменной), выход 78%, т. кип. 180° (в бане)/0,01 мм,  $n_D^{18}$  1,5152; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ) (V), т. пл. 136–137° (из этилацетата-сп.). При гидрировании II над Pt (из  $\text{PtO}_2$ ) в этилацетате получен 2-бутил-4-(1'-карбоксиэтил)-3-метилциклопентен-2-он (VI), выход 74%, т. пл. 85–86° (из петр. эф.); метилловый эфир (VII) (приготовлен действием  $\text{CH}_2\text{N}_2$ ), выход 71%, т. кип. 180° (в бане)/0,1 мм,  $n_D^{18}$  1,4787; ДНФГ (VIII), т. пл. 115–116° (из этилацетата-сп.). Восстановление II Zn в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (кипятят 1 час) также привело к VI, выход 58%. При озонировании II выделена валериановая к-та (0,6 моля) и нектонное некристаллич. в-во невыясненного строения, а при исчерпывающем гидрировании над Pt (из  $\text{PtO}_2$ ) в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  поглотилось 3 моля  $\text{H}_2$  и образовалась смесь (IX смесь) оксикислоты и лактона, получающегося вследствие частичной дегидратации при перегонке. Проба Циммермана на  $-\text{CH}_2\text{CO}-$ группу для II положительная. При восстановлении IV  $\text{LiAlH}_4$  получен неочищ. 2-бутил-4-(1'-оксиметилпентил)-3-метилциклопентен-2-ол (X). Строение II предположено на основании указанных свойств и УФ- и ИК-спектров производных II и доказано синтезом (в условиях р-ции Ренне) дигидропроизводного низшего гомолога II — 4-(1'-карбоксиэтил)-2,3-диметилциклопентен-2-она (XI). Для этой цели 3-хлорбутен-2-ол-1 (134 г) дегидрохлорирован прибавлением (за 30 мин.) к суспензии  $\text{NaNH}_2$  (из 65 г Na) в 3 л жидкого  $\text{NH}_3$  с образованием бутин-2-ола-1 (XII), выход 75–85%, т. кип. 55°/18 мм,  $n_D^{20}$  1,4550. Другой (менее удачный) метод приготовления XII: к р-ру 114 г бутен-2-ола-1 в  $\text{CCl}_4$  при т-ре от –40 до –50° прибавляют при перемешивании р-р 114 г  $\text{Cl}_2$  в 100 мл  $\text{CCl}_4$  и получают 2,3-дихлорбутанол-1 (выход 41%, т. кип. 62°/5 мм,  $n_D^{19}$  1,4783), 94 г которого за 2 часа прибавляют к р-ру  $\text{NaNH}_2$  (из 55 г Na) в 800 мл жидкого  $\text{NH}_3$  и выделяют XII, выход 49%. XII превращен в 1-хлорбутин-2 (XIII) (Hatch, Chiola, J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 360), смесь 5,3 г которого с 10 г NaI и 100 мл ацетона кипятят 15 час. и получают 1-йодбутин-2 (XIV), выход 63%, т. кип. 51–52°/16 мм,  $n_D^{18}$  1,5859. Смесь 100 г XII, 80 мл эфира и 1 мл  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$  обрабатывают 140 г  $\text{PBr}_3$  в 53 мл эфира и получают 1-бромбутин-2 (XV), выход 55%, т. кип. 82°/136 мм,  $n_D^{21}$  1,5113. К перемешиваемой смеси 23,5 мл спирта, 4,8 г  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 6,4 г  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , 1 мл воды и 6,4 мл  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  при 45° за 20 мин. прибавляют 10 г XIV, выдерживают 30 мин. при 40° и получают 4-(1'-карбоксиэтил)-2,3-диметилциклопентен-2-он (XVI) [выход 1%, т. пл. 199° (из эф.)] и диметилмалениновый ангидрид (XVII), выход 14%. При аналогичной р-ции XV с  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  также выделены XVI (выход 5%) и XVII (выход 3%), а при р-ции XIII с  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  выделены XVI (выход 2%) и 2-метилбутадие-2,3-овая к-та, выход 15%, т. пл. 70° (из петр. эф.). Гидрированием над Pt (из  $\text{PtO}_2$ ) в этилацетате XVI переводят в XI, выход 70%, т. пл. 123–124° (из бzl.-петр. эф.); метилловый эфир, выход 65%, т. пл. 78° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Строение XI и XVI под-

тверждено определением констант диссоциации. Ощущественно также синтез XI независимым путем, окончательно подтвердившим структуру, приписанную II. К р-ру 42 г ацетоуксусного эфира в 100 мл спирта прибавляют 9 г Na, а затем 63 г этилового эфира  $\alpha$ -бромпропионовой к-ты (XVIII), кипятят 12 час. и получают диэтиловый эфир 4-кетопентадикарбонвой-2,3 к-ты (выход 38 г, т. кип. 83,5°/0,05 мм,  $n_D^{20}$  1,4340), который не удалось далее алкилировать вследствие его легкой циклизации в лактон

$\text{CH}_3\text{CHCOOC}(\text{CH}_3) = \text{COOC}_2\text{H}_5$  (XIX). К р-ру Na-ацетоуксусного эфира (из 6,8 г Na) в 150 мл эфира при –20° прибавляют р-р 28,6 г 1-хлорбутанона-2 (XX) в 50 мл эфира, перемешивают 20 час. при ~ 20°, кипятят 2 часа и получают этиловый эфир 2,5-дикетотанкарбонвой-3 к-ты (XXI), выход 54%, т. кип. 85°/0,01 мм,  $n_D^{25}$  1,4430. К р-ру 17 г XXI в 50 мл спирта прибавляют 2,4 г Na, затем 18,5 г XVIII, кипятят 4 часа и получают смесь этилового эфира 2,3-диметил-4-кетодиклопентен-2-карбонвой к-ты (XXII) [выход 3,2 г, т. кип. ~ 65°/0,01 мм,  $n_D^{17}$  1,4659; ДНФГ, т. пл. 142° (XXIII)] и неочищ. продукта присоединения XVIII к XXI (XXIV) [выход 2,8 г, т. кип. 120° (в бане)/10–4 мм,  $n_D^{17}$  1,4720], при обработке 1,3 г которого 10%-ным р-ром NaOH в  $\text{CH}_3\text{OH}$  получают XI, выход 113 мг. Р-р 27,6 г  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COCl}$  в 50 мл эфира обрабатывают эфирным р-ром  $\text{CH}_2\text{N}_2$  (из 120 мл нитрозоометилуретана), а затем сухим  $\text{HCl}$ -газом и получают XI, выход 81%, т. кип. 65°/50 мм,  $n_D^{20}$  1,4352. Приведены УФ-спектры II, V, VI, VIII, XI, XVI и XXII–XXIV и ИК-спектры II, IV, VII, IX, X и XIX. Часть LVII. РЖХим, 1958, 39542.

**39564. Окисление углеводов кислорода. Окисление диклогексилметана.** Эвентова М. С., Борисов П. П., Рожкова М. П., Вестн. Моск. ун-та, Сер. матем., механ., астрон., физ., химия, 1957, № 3, 175–180

Показано, что диклогексилметан (I) окисляется  $\text{O}_2$  (скорость пропускания 6 л/час, 3 часа при 175°, прибор МГУ) почти в 3 раза интенсивнее (на 33%), чем дифенилметан (II). Из продуктов р-ции выделены  $\text{H}_2\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCOOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $(\text{COOH})_2$ ,  $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ ,  $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ , циклогексанкарбонвая к-та  $\beta$ (?)-кетогександикарбонвая-1,6 к-та (III) [т. пл. 96–97° (из сп.)]; семикарбазон, т. разл. 168° ( $\text{CH}_2\text{OH}$ )], циклогексанон, предельные метановые углеводороды и большое кол-во кислых смол типа асфальтеновых к-т. Предложен механизм окисления I, согласно которому на первой стадии образуется 1,2-пероксициклогексилциклогексилметан. Отсутствие среди продуктов р-ции циклогексилуксусной к-ты (IV) (из которой при дальнейшем окислении должна образоваться III) объясняется ее неустойчивостью в условиях проведения процесса, что подтверждено окислением как индивидуальной IV, так и ее смесей с I. Гидрируют II в спирте над скелетным Ni (150°, 120 ат) и получают I, выход 90%, т. кип. 95°/6 мм,  $n_D^{20}$  1,4808,  $d_4^{20}$  0,8860. На-малоновый эфир конденсируют с бромистым циклогексидом и получают диэтиловый эфир циклогексилмалоновой к-ты (V к-та) (выход 30%), омыленный затем  $\text{HCl}$  в V (выход 73,3%), при декарбоксилации давшему IV, выход почти колич., т. кип. 116–118°/6 мм, т. пл. 29,5°. В. А. 39565. Синтез ацетил-2-хлорциклоалкенов. Кочетков Н. К., Нифантьев Э. Е., Шибаев В. Н., Докл. АН СССР, 1957, 117, № 2, 241–244

Взаимодействие циклогексанона (I) с  $\text{CH}_3\text{COCl}$  в  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  в присутствии  $\text{AlCl}_3$  (18 час.) приводит к смеси (выход 82%), состоящей, главным образом, из ацетил-2-хлорциклогексена-2 (II) (т. кип. 115–125°/25 мм, 108–109°/15 мм,  $n_D^{20}$  1,4985,  $d_4^{20}$  1,1232; сем-

карбазон, т. пл. 158,5—159° (из  $C_6H_6$ ); 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 128—129° (из сп.), и небольшого кол-ва ацетил-2-хлорциклогексена-1 (III). Кипячение II с диметиланилином (24 часа) не вызывает изомеризации II в III. Хорошие выходы II получаются только при молярном соотношении I к  $CH_3COCl$ , равном 1:2 или выше, что согласуется с предложенным механизмом р-ции, состоящим в первоначальном образовании еноацетата I (IV) и последующем присоединении  $CH_3COCl$ . Этот механизм р-ции подтверждается образованием II при взаимодействии эквимолярных кол-в IV и  $CH_3COCl$  в условиях, описанных выше. Предположение об образовании II за счет перегруппировки IV с последующей енолизацией и заменой гидроксильной группы на хлор под действием  $AlCl_3$  было отвергнуто, так как при обработке IV  $AlCl_3$  в применяемых условиях II не образуется. При взаимодействии циклопентанона (V) с  $CH_3COCl$  в  $C_2H_5Cl_2$  или  $CS_2$  образуется ацетил-2-хлорциклопентен-1, выход 15 и 22% соответственно, т. кип. 91—92°/22 мм,  $n_D^{20}$  1,5045,  $d_4^{20}$  1,1429; ДНФГ, т. пл. 174—175° (из лед.  $CH_3COOH$ ). Образование в случае I  $\beta,\gamma$ -ненасыщенного хлоркетона, а в случае V —  $\alpha,\beta$ -ненасыщенного изомера связано, по-видимому, с особенностями конформации циклогексанового и цикlopentанового колец. Л. Х.

39566. О полициклических трополонах. IV. 1,2-нафто-трополон. Трейбс, Хердман (Über polycyclische Tropolone IV. «1,2-Naphth-Tropolon». Treibs Wilhelm, Herdman Günter, Liebigs Ann. Chem., 1957, 609, № 1—3, 70—74 (нем.).

1,2-нафто-трополон (I) синтезирован следующим образом.  $\beta$ -Нафтаальдегид с диэтиловым эфиром этил-иденмалоновой к-ты в присутствии КОН (36 час. стояния при  $\sim 20^\circ$ ) образует 1-( $\beta$ -нафтил)-бутандиендикарбоновую-4,4 к-ту (II) [выход 56%, т. пл. 218° (разл.; из абс. сп.)], превращающуюся при гидрировании над Pt (из  $PtO_2$ ) или над скелетным Ni при 110° и 120 ат в соответствующую тетрагидрокислоту, которая при нагревании до 170—230° при 12 мм дает  $\delta$ -( $\beta$ -нафтил)- $n$ -валериановую к-ту (III), выход 72%, т. пл. 80,5° (из разб. сп.). Циклизация III под действием полифосфорной к-ты приводит к 1,2-нафто-( $\alpha,\beta$ )-циклогексатену-3 (IV) [выход 80—95%, т. кип. 162°/1,8 мм; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 216°; семикарбазон, т. пл. 219°], при нитровании которого *изо*-( $C_6H_5$ )<sub>1</sub>-ONO в присутствии *трет*- $C_4H_9OK$  в *трет*- $C_4H_9OH$  (в токе  $N_2$ ) или в присутствии  $HCl$ -газа образуется 4-изонитрознафтоциклогексатен-3 (V), выход 45%, т. пл. 208° (разл.; из ацетона); нагревание V с 35%-ным водн. р-ром  $CH_2O$  в присутствии  $HCl$  (10 мин. на водяной бане) приводит к 1,2-нафто-( $\alpha,\beta$ )-циклогексатендиону-3,4 (VI), выход 90%, т. пл. 112° (в запаянном капилляре, после сублимации в вакууме); моно-ДНФГ, т. пл. 236° (разл.); ди-ДНФГ, т. разл. 270°; с *о*-фенилендиамином VI дает 1,2-нафто-( $\alpha,\beta$ )-3,4-хиноксилин-2,3-циклогексатен, т. пл. 185,5° (из водн. сп.). VI переводят в I либо нагреванием (30 мин. при 180—200°) с S в декалине в токе  $N_2$  [выход 5 мг (из 2,24 г VI), т. пл. 138° (в запаянном капилляре, после сублимации в вакууме)], либо дегидрированием над 10%-ным Pd/C в кипящем 1,2,4-трихлорбензоле, выход тот же; при этом наряду с I образуется также  $\gamma$ - $\beta$ -(1-карбокснафтил)-масляная к-та, т. пл. 128,5° (из воды); ангидрид, т. пл. 108°. I может быть получен также непосредственным окислением IV  $SeO_2$  при 220—240°. Восстановление V приводит к 4-амино-1,2-нафто-( $\alpha,\beta$ )-циклогексатену-3; хлоргидрат, т. пл. 200° (разл.). Приведены кривые УФ-спектров I—IV, VI и ИК-спектр I. Сообщение III см. РЖХим, 1958, 14477. Л. Хейфиз

39567. Циклы средних размеров. X. Реакции в ряду 1,2-бензоциклооктена-1. Хейсен, Рауэнбуш,

Зейдль (Mittlere Ringe. X. Reaktionen in der Reihe des 1,2-Benzo-cyclooctens-(1). Huisgen Rolf, Rauenbusch Erich, Seidl Günther, Chem. Ber., 1957, 90, № 9, 1958—1965 (нем.). Восстановлением 1,2-бензоциклооктена-1-она-3 (I)  $LiAlH_4$  и последующей дегидратацией образовавшегося 1,2-бензоциклооктена-1-ола-3 (II) [выход 96%, т. пл. 78,5—79° (из петр. эф.); 3,5-динитробензоат (ДНБ), т. пл. 174—175° (из бzl.-циклогексана); азоат (получен из II и хлорангидрида азобензол-*n*-карбоновой к-ты), т. пл. 140—141° (из лигр.)] с помощью  $(COOH)_2$ ,  $NaHSO_4$  или лучше полифосфорной к-ты (ПФК) при 100° получен 1,2-бензоциклооктадиен-1,3 (III), выход 89% (с ПФК), т. кип. 107—109°/11 мм,  $n_D^{25}$  1,5659. III может быть получен также обработкой 1,2-бензо-3-бромциклооктена-1 (получен из II с  $PBr_3$  в  $CCl_4$ , выход 88%) водн. р-ром  $(CH_3)_3N$  в тетрагидрофуране (6 час. при 100°), а затем разб.  $HCl$  в эфире. Строение III подтверждено окислением  $KMnO_4$  в ацетоне (5 дней при  $\sim 20^\circ$ ) в  $\delta$ -(*о*-карбоксифенил)-валериановую к-ту (IV), выход 43%, т. пл. 146—146,5° (из бzl.-ацетона), идентичную с заведомым образцом, приготовленным гидролизом бензосуверонизоксима (5-дневное кипячение с конц.  $HCl$ ) в хлоргидрат  $\delta$ -(*о*-аминофенил)-валериановой к-ты, т. пл. 183—184°, который после диазотирования, обработки  $SiCN$  и гидролиза дает IV. Окисление III  $C_6H_5COOH$  в  $CHCl_3$  (48 час. при охлаждении) приводит к окиси III (V), выход 92%, т. кип. 109—112°/0,5 мм,  $n_D^{25}$  1,5503, которая очень устойчива к щел. агентам (не изменяется при 6-часовом кипячении с метанольным р-ром КОН или с р-ром  $CH_3ONa$  в  $CH_3OH$  при 120°). V с  $LiAlH_4$  легко восстанавливается в 1,2-бензоциклооктен-1-ол-4 (VI) (очищен через ДНБ), выход 97%, т. кип. 104—108°/0,01 мм,  $n_D^{25}$  1,5573; ДНБ, т. пл. 123,5—124° (из циклогексана или петр. эф.-ацетона); азобензол-*n*-уретан, т. пл. 118—120° (из ацетона-лигр.); азоат, т. пл. 154,5—155° (из бzl.-лигр.). Строение VI подтверждено окислением в 1,2-бензоциклооктен-1-он-4 (VII) и в IV. При окислении III  $HCOOH$  (получена из 30%-ной  $H_2O_2$  и 90%-ной  $HCOOH$ ) образуется смесь *цис-транс*-1,2-бензоциклооктен-1-диолов-3,4 (выход 84%), которая растворением в водн. спирте разделена на менее растворимый изомер с т. пл. 151—151,5° и на более растворимый изомер с т. пл. 93—94° (из циклогексана-петр. эф.). При кипячении с эфиром  $MgBr_2$  V легко изомеризуется в VII, выход 91%, т. кип. 105—108°/0,2 мм,  $n_D^{25}$  1,5522; семикарбазон, т. пл. 177,5—178° (из бzl.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 151—151,5°; оксим, т. пл. 129,5—130° (из водн.  $CH_3OH$  или циклогексана). VII с  $LiAlH_4$  восстанавливается в VI, а при окислении хромовой к-той дает IV. С *n*-нитробензальдегидом в присутствии КОН в  $CH_3OH$  VII образует 1,2-бензо-3-(*n*-нитробензаль)-циклооктен-1-он-4, т. пл. 134,5—135° (из циклогексана). Окисление I  $C_6H_5COOH$  в  $C_6H_6$  (10 дней в темноте) приводит к 1,2-бензоциклооктен-1-олиду-3,4 (выход 72%, т. кип. 120—130°/0,1 мм), который при действии  $N_2H_4 \cdot H_2O$  переходит в гидразид  $\epsilon$ -(*о*-оксифенил)-капроновой к-ты, т. пл. 150—150,5° (из водн. сп.), а при омылении 10%-ным метанольным р-ром КОН и подкисления дает  $\epsilon$ -(*о*-оксифенил)-капроновую к-ту, т. пл. 89—90° (из бzl.-петр. эф.). Взаимодействие I с  $CH_3MgI$  и последующая обработка 2 н.  $H_2SO_4$  приводит к углеводороду, состоящему главным образом из 3-метил-1,2-бензоциклооктена-1 (выход 95%, т. кип. 111—115°/13 мм,  $n_D^{21}$  1,5516), который при окислении  $KMnO_4$  в ацетоне образует I, а при гидрировании в спирте над Pd/C переходит в 3-метил-1,2-бензоциклооктен-1, т. кип. 140—150° (в бане) 11 мм,  $n_D^{20}$  1,5400. Приведен УФ-спектр III. Сообщение IX см. РЖХим, 1958, 39505. Л. Хейфиз



39568. Изучение алициклических соединений. XIII. Синтез и реакции 1,1'-дициклоалкенилов. Грейдингер, Гинзбург (Alicyclic studies. XIII. Preparation and reactions of 1,1'-dicycloalkenyls. Greidinger Dahlia Shimon, Ginsburg David), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 11, 1406—1410 (англ.)

Предложен метод синтеза 1,1'-дициклопентенила (I), 1,1'-дициклогексенила (II), 1,1'-дициклогептенила (III) и 1,1'-дициклооктенила (IV) дегидратацией пинаконов с помощью  $\text{POCl}_3$  в  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ . Смесь 40 г 1,1'-диокси-1,1'-дициклопентенила (V), 40 мл  $\text{POCl}_3$  и 200 мл  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  нагревают 6 час., разбавляют водой и экстрагируют пентаном, выход I 84%, т. кип.  $34^\circ/0,1$  мм,  $n_D^{20}$  1,5251. Аналогично из 1,1'-диокси-1,1'-дициклогексенила (VI) получают II, выход 95%, т. кип.  $70-76^\circ/0,05$  мм; из 1,1'-диокси-1,1'-дициклогептенила (VII) образуется III с выходом 90%, т. кип.  $83-84^\circ/0,05$  мм, а из 1,1'-диокси-1,1'-дициклооктенила (VIII) получают IV, выход колич., т. кип.  $118-120^\circ/0,2$  мм, т. кип.  $113-114^\circ/0,1$  мм, т. кип.  $43^\circ$ . Дегидратация V—VIII к-тами сопровождается частичной пинаколиновой перегруппировкой; при этом наряду с диенами образуются соответственно 2-спироциклопентаноциклогексанон (IX) [2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл.  $111-112^\circ$  (из сп.)], 2-спироциклогексаноциклогептанон, 2-спироциклогептаноциклооктанон [ДНФГ, т. пл.  $113-114^\circ$  (из сп.)] и 2-спироциклооктаноциклононанон (X). Синтезированы аддукты с малеиновым ангидридом (XI), диметилловым эфиром ацетилендикарбоновой к-ты (XII) и 1,4-нафтохиноном (XIII) (перечисляются исходный диен, диенофил, название аддукта, выход аддукта в %, т. пл. в  $^\circ\text{C}$  аддукта): I, XI, 3,4,5,6-дициклопентано-1,2,3,6-тетрагидрофталевый ангидрид (XIV), 94, 104 (из циклогексана); I, XII, диметилловый эфир 3,4,5,6-дициклопентано-3,6-дигидрофталевой к-ты (XV), 70, 127 (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ); I, XIII, 1,2,3,4-дициклопентано-1,4,4а,9а-тетрагидро-9,10-антрахинон (XVI), 72, 130 (из *изо*- $\text{C}_5\text{H}_7\text{OH}$ ); III, XI, 3,4,5,6-дициклогептано-1,2,3,6-тетрагидрофталевый ангидрид (XVII), 68, 157—158 (из метилциклогексана); III, XII, ангидрид 3,4,5,6-дициклогептано-3,6-дигидрофталевой к-ты (XVIII), —, 102 (из лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) (соответствующая к-та, т. пл.  $140^\circ$  (из метилциклогексана)); III, XIII, 1,2,3,4-дициклогептано-1,4,4а,9а-тетрагидро-9,10-антрахинон (XIX), 86, 105 (из *изо*- $\text{C}_5\text{H}_7\text{OH}$ ); IV, XI, 3,4,5,6-дициклооктано-1,2,3,6-тетрагидрофталевый ангидрид (XX), —, 179—180 (из метилциклогексана); IV, XII, диметилловый эфир 3,4,5,6-дициклооктано-3,6-дигидрофталевой к-ты (XXI), 80, 115 (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ); IV, XIII, 1,2,3,4-дициклооктано-1,4,4а,9а-тетрагидро-9,10-антрахинон (XXII), 72, 155 (из метилциклогексана и *изо*- $\text{C}_5\text{H}_7\text{OH}$ ). Бромирование XIV и XV N-бромсукцинимидом (XXIII) с последующим дегидробромированием приводит к 3,4,5,6-дициклопентанофталевому ангидриду (XXIV), т. пл.  $265^\circ$  (из толуола), аналогично из XVII и XVIII получают 3,4,5,6-дициклогептанофталевый ангидрид (XXV), т. пл.  $256^\circ$  (из толуола), а из XX и XXI получают 3,4,5,6-дициклооктанофталевый ангидрид (XXVI), т. пл.  $199-200^\circ$  (из толуола). I с *n*-бензохиноном (XXVII) в  $\text{CH}_3\text{OH}$  дает моноаддукт (XXVIII), т. пл.  $124^\circ$  (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), а в отсутствие р-рителя образуется 1,2,3,4,5,6,7,8-тетрациклопентано-1,4,4а,5,8,8а,9а,10а-октагидро-9,10-антрахинон (XXIX), выход 57%, т. пл.  $150^\circ$  (из метилциклогексана). III с XXVII в  $\text{CH}_3\text{OH}$  дает 5,6,7,8-дициклопентано-1,4,4а,5,8,8а-гексагидро-1,4-диоксонафталин (XXX), т. пл.  $133-134^\circ$  (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), в отсутствие  $\text{CH}_3\text{OH}$  выделен 5,6,7,8-дициклогептано-5,8-дигидро-1,4-диоксинафталин (XXXI), т. пл.  $181^\circ$  (из  $\text{C}_6\text{H}_6$ ), а при проведении р-ции в *изо*- $\text{C}_5\text{H}_7\text{OH}$  по-

лучен 1,2,3,4,5,6,7,8-тетрациклогептано-1,4,4а,5,8,8а,9а,10а-октагидро-9,10-антрахинон (XXXII), т. пл.  $319^\circ$  (из диоксана). Аналогично из IV и XXVII в отсутствие р-рителя выделен 5,6,7,8-дициклооктано-5,8-дигидро-1,4-диоксинафталин (XXXIII), т. пл.  $186^\circ$  (из  $\text{C}_6\text{H}_6$ ), а в *изо*- $\text{C}_5\text{H}_7\text{OH}$  выделен 1,2,3,4,5,6,7,8-тетрациклооктано-1,4,4а,5,8,8а,9а,10а-октагидро-9,10-антрахинон (XXXIV), т. пл.  $252^\circ$  (из диоксана). При попытке получения IV из 1-циклоэтилциклооктена бромированием с помощью XXIII и последующим дегидробромированием коллидином выделен 1-цикло-2-циклоэтилциклооктадиен-1,3. Приведены ИК-спектры I, IX, X, XIV, XVI—XXII, XXIV—XXVI, XXXIII—XXXIV. Сообщение XII см. РЖХим, 1958, 21375.

39569. Перегруппировка, наблюдающаяся при гидрогенолизе; новый метод приготовления карбоновых кислот, содержащих карбоксильную группу в месте сочленения мостика с циклом. Куорт, Налл (The observation of rearrangement during hydrogenolysis; a new method of preparing bridgehead carboxylic acids. Kwart Harold, Nall George), J. Amer. Chem. Soc. 1958, 80, № 1, 248—250 (англ.)

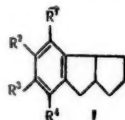
Гидрогенолиз 2-бромбицикло-[1,2,2]-гептаткарбоновой-2 к-ты (I) с 10%-ным Pd/C в разб. р-ре KOH в  $\text{CH}_3\text{OH}$  (давл.  $\text{H}_2 \sim 2,5$  ат) сопровождался перегруппировкой и привел к бицикло-(1,2,2)-гептаткарбоновой-1 к-те (II), т. пл.  $112-113^\circ$  (из пентана). Метилловый эфир I при обработке Zn-пылью в лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  превратился в метилловый эфир II, т. кип.  $52-53^\circ/1,8$  мм,  $n_D^{20}$  1,4670. При гидрогенолизе 2-бром-3,3-диметилбицикло-[1,2,2]-гептаткарбоновой-2 к-ты (III) в описанных условиях она также претерпела перегруппировку и образовала 7,7-диметилбицикло-[1,2,2]-гептаткарбоновую-1 (апокамфаркарбоновую-1 к-ту) (IV), т. пл.  $219-220^\circ$  (из вод.  $\text{CH}_3\text{OH}$  и петр. эф.); амид, т. пл.  $185^\circ$ . Метилловый эфир III при действии Zn-пыли в лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  дал метилловый эфир IV, т. кип.  $55^\circ/0,4$  мм,  $n_D^{20}$  1,4690.

39570. Производные 1,8,8-триметилбицикло-[3,2,1]-октана. II. Метилловые и этиловые эфиры моноэтилов 1,8,8-триметилбицикло-[3,2,1]-октандиона-2,4. Фавр, Маринье (Dérivés du triméthyl-1,8 bicyclo-[3,2,1]-octane. II. Sur les éthers cétoénoyliques et éthyliques de la triméthyl-1,8 bicyclo-[3,2,1]-octanedione-2,4. Favre H., Marinier B.), Canad. J. Chem., 1957, 35, № 3, 278—280 (франц.)

Взаимодействием 1,8,8-триметилбицикло-[3,2,1]-октандиона-2,4 (I) (3 г) с  $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2$  (180 мл 1,11%-ного р-ра в эфире) при  $0^\circ$  получена с выходом 90% смесь из 59% 1,8,8-триметил-4-этоксидибцикло-[3,2,1]-октен-3-она-2 (II) [т. пл.  $72,5^\circ$  (из петр. эф.)],  $[\alpha]_D^{20} -20,8$  (с 4,03; бзл.) и 41% 1,8,8-триметил-2-этоксидибцикло-[3,2,1]-октен-2-она-4 (III), т. пл.  $52^\circ$  (из петр. эф.);  $[\alpha]_D^{20} +27,9$  (с 4,06; бзл.). При кипячении 20 час. I (5 г) со смесью 10 мл безводн. спирта и 40 мл  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$  в присутствии 50 мг *n*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$  с отгонкой образующейся воды получена с выходом 78% смесь из 78% II и 22% III. II и III разделяют фракционированной кристаллизацией из петр. эфира. Авторы полагают, что при протекающей медленно этерификации II получается в большем кол-ве за счет пространственных препятствий, создаваемых  $\text{CH}_3$ -группой у Cl-атома, благодаря чему равновесие между моноэнолами I — 1,8,8-триметил-4-оксидибцикло-[3,2,1]-октен-3-оном-2 и 1,8,8-триметил-2-оксидибцикло-[3,2,1]-октен-2-оном-4 сдвигается в сторону первого из них. Из I в  $\text{CH}_3\text{OH}$  получена с выходом 58,6% смесь из 55% 1,8,8-триметил-4-метоксидибцикло-[3,2,1]-октен-

3-она-2 (IV) и 45% 1,8,8-триметил-2-метоксибицикло-[3,2,1]октен-2-она-4 (V). Строение II доказано превращением его в гомоэпиамфору методом, описанным ранее (см. сообщение I, РЖХим, 1957, 57440). Приведены УФ- и ИК-спектры II—V. В. Дашуни 39571. Производные 1,2,3,3а,8,8а-гексагидроциклопент-[а]-индена. Марчант (Derivatives of 1:2:3:3а:8:8а-hexahydrocyclopent[а]indene. Marchant Alan), J. Chem. Soc., 1957, Aug., 3325—3328 (англ.).

Разработан общий способ получения производных 1,2,3,3а,8,8а-гексагидроциклопент-[а]-индена (I) конденсацией хлорангидрида циклопентен-1-карбоновой-1-к-ты (II) с различными ароматическими соединениями (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, толуол, этилбензол, о-, м-, п-ксилолы, вератрол, п-диметоксибензол) по Фриделю—Крафтсу (3 моля AlCl<sub>3</sub>, 0,5 часа при 0°, 1 час на водяной бане, 12 час. при 20°), приводящей к замещ. 1,2,3,3а,8,8а-гексагидроциклопент-[а]-инденонам-8 (III) с последующим переводением их в соответствующие I. Таким образом синтезированы следующие III (перечисляются R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, выход в %, т. кип. в °C/мм, n<sub>D</sub><sup>20</sup>, т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона (из CH<sub>3</sub>COOH), т. пл. оксим (из водн. сп.)): Н, CH<sub>3</sub>, Н, Н, 55, 180—183/12, 1,5675, 193, 136; Н, CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>, Н, 82, 100—103/0,1, 1,5670, 215, 148; Н, CH<sub>3</sub>, Н, CH<sub>3</sub>, 83, 100—103/0,1, 1,5682, 231, 145; CH<sub>3</sub>, Н, Н, CH<sub>3</sub>, 80, 100—103/0,1, 1,5679, 226, 144; Н, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, Н, Н, 80, 130—133/0,2, n<sub>D</sub><sup>24</sup> 1,5558, 205, 144; Н, OCH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>, Н, 60, 205—207/0,2 (т. пл. 102°), 273, 165; OCH<sub>3</sub>, Н, Н, OCH<sub>3</sub>, 18, 204—



206/0,2 (т. пл. 132°), 263, 168. Восстановлением III по Клемменсену синтезированы следующие I (перечисляются R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, выход в %, т. кип. в °C/мм, n<sub>D</sub><sup>20</sup>, d<sub>4</sub><sup>24</sup>): Н, CH<sub>3</sub>, Н, Н, 82, 126—128/12, n<sub>D</sub><sup>24</sup> 1,5363, 0,9971; Н, CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>, Н, 88, 155—158/12, 1,5452, 0,9980; Н, CH<sub>3</sub>, Н, CH<sub>3</sub>, 83, 154—157/12, 1,5471, 0,9982; CH<sub>3</sub>, Н, Н, CH<sub>3</sub>, 86, 160—162/12, 1,5450, 0,9979; Н, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, Н, Н, 85, 163—165/12, n<sub>D</sub><sup>21</sup> 1,5258, 0,9987; Н, OCH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>, Н, 80, 150—151/0,1 (т. пл. 37°), —, —; OCH<sub>3</sub>, Н, Н, OCH<sub>3</sub>, 85, 151—153/0,15 (т. пл. 55°), —, —. Взаимодействием III с CH<sub>3</sub>MgI и дегидратацией образующихся спиртов получены следующие 1,2,3,3а,8,8а-гексагидро-8-метиленициклопент-(а)-индены (перечисляются R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, выход в %, т. кип. в °C/мм, n<sub>D</sub><sup>20</sup>, d<sub>4</sub><sup>24</sup>): Н, CH<sub>3</sub>, Н, Н, 84, 155—158/12, 1,5520, 0,9989; Н, CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>, Н, 83, 170—172/12, 1,5542, 0,9995; Н, CH<sub>3</sub>, Н, CH<sub>3</sub>, 83, 172—174/12, 1,5580, 0,9991; CH<sub>3</sub>, Н, Н, CH<sub>3</sub>, 92, 168—171/12, n<sub>D</sub><sup>24</sup> 1,5570, 0,9993; Н, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, Н, Н, 75, 173—175/12, n<sub>D</sub><sup>24</sup> 1,5481, 0,9998. Взаимодействие II с анизолом в присутствии AlCl<sub>3</sub> приводит к анизольциклопентену (IV), выход 19%, т. кип. 145—148°/10,2 мм, n<sub>D</sub><sup>24</sup> 1,5941. Циклизация IV в соответствующий III не удается ввиду легкого деметилирования под действием AlCl<sub>3</sub>. Синтезирован также 1,2,3,3а,8,8а-гексагидро-5,6-диметоксициклопент-[а]-инденон-8 (V). Циклизацией 7-(3,4-диметоксифенил)-4,7-диоксогептановой к-ты нагреванием с 2%-ным р-ром КОН получают 2-(3,4-диметоксифенил)-5-оксоциклопентенил-1-уксусную к-ту (V), т. пл. 147° (из хлф.-петр. эф.); 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 185° (из сп.-этилацетата). Нагреванием V с (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O получают 5-ацетокси-7,8-диметокси-3-оксоциклопент-[а]-нафталин (VI), т. пл. 196° (из сп.); ДНФГ, т. пл. 258° (из CH<sub>3</sub>COOH); после восстановления VI по Клемменсену выделяют 5-окси-7,8-

диметоксициклопент-[а]-нафталин, выход 88%, т. пл. 188° (из CH<sub>3</sub>COOH), который далее окисляют 11,5%-ной CH<sub>3</sub>COOH в 2-(2-карбоксициклопентенил-1)-4,5-диметоксибензойную к-ту, выход 33%, т. пл. 117° (из бзл.), с последующим восстановлением 4%-ной амальгамой Na в 2,2'-карбоксициклопентил-4,5-диметоксибензойную к-ту (VII), т. пл. 160° (из бзл.). Нагреванием VII с (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O получают V, выход 50%, т. пл. 102° (из петр. эф.); ДНФГ, т. пл. 273° (из CH<sub>3</sub>COOH); оксим, т. пл. 165° (из водн. сп.).

В. Бархаш 39572. Гомолитические реакции арилирования в ароматическом ряду. Огуд, Вильямс (Homolytic aromatic arylation. Augood D. R., Williams Gareth H.), Chem. Revs, 1957, 57, № 1, 123—190 (англ.).

Обзор. Библ. 318 назв.

39573. О химическом строении углеводов C<sub>12</sub>H<sub>14</sub> и синтезе новых фенилированных диеновых (1,3) углеводов. VII. Есафов В. И., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 10, 2667—2675

С целью установления строения углеводорода C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>, полученного взаимодействием окиси мезитила (I) с C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>MgBr (II), осуществлены его бромирование с последующим окислением полученного C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>Br<sub>2</sub> посредством KMnO<sub>4</sub> и р-ция Дильса—Альдера с образованием 6,6-диметил-4-фенилциклогексен-4-ди-карбоновой-1,2 к-ты (III). На основании полученных данных, а также спектроскопич. исследования установлено, что C<sub>12</sub>H<sub>14</sub> следует считать 2-фенил-4-метилпентадиеном-1,3 (IV), а не триметилфенилаленом (Klages A., Ber., 1904, 37, 2301). Образование C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COCH<sub>3</sub> при окислении IV объясняется окислительным распадом по 1,2-двойной связи с последующей гидратацией образовавшегося изопропилиденацетофенона в C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COCH<sub>2</sub>CON(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и гидролитич. расщеплением последнего. Осуществлен синтез и описаны константы 2-фенил-3-метилпентен-3-ола-2 (V) и 2-фенил-3,4-диметилгексен-3-ола-2 (VI). Получены 2-фенил-3-метилпентадиен-1,3 (VII) и 2-фенил-3,4-диметилгексадиен-1,3 (VIII) и с целью выяснения влияния радикалов на степень сопряжения этиленовых связей проведено бромирование IV, VII и VIII. Наибольшую степень сопряжения показал VII, наименьшую VIII. Отмечено также, что галлоидматныйкарбинолаты α,β-непредельных кетонов способны отщеплять HOMgX, разлагающий RMgX. Поэтому для повышения выхода продуктов р-ции Гриньяра целесообразно вводить избыток RMgX. К 150 мл абс. эфира за 6 час. при —15° прибавляют р-р 66 г I в 66 мл эфира и II (из 16 г Mg и 110 г C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br) в 150 мл эфира, через 1 час разлагают 100 мл ледяной воды и р-ром NH<sub>4</sub>Cl экстрагируют и перегоняют над йодом, а затем над Na; выход IV 47%, т. кип. 87—88°/6 мм, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5425, n<sub>D</sub><sup>30</sup> 1,5389, d<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,9242, d<sub>4</sub><sup>30</sup> 0,9129. Применение полуторного избытка II увеличивает выход IV до 60%. К 3 г IV и 2 г малеинового ангидрида нагревают до 75° (саморазогрев!), кипятят с разб. КОН, подкисляют разб. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, обрабатывают кипящей водой и получают III, т. пл. 197° (разл.; из разб. сп.). Аналогично IV из эфирного р-ра 3-метилпентен-2-она-4 и II получают VII, выход 18,6%, т. кип. 84°/5,5 мм, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5450, d<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,9302, и V, выход 8,3%, т. кип. 100—102°/4 мм, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5311, d<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,9913. Аналогично из 30 г 3,4-диметилгексен-3-она-5 получают VIII, выход 27%, т. кип. 90°/3 мм, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5318, d<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,9195, и VI, выход 17,5%, т. кип. 103—105°/2 мм, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5240, d<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,9613. Приведены спектры комб. расс. IV и VII.

Ю. Волькенштейн 39574. Окисление ароматических углеводов окислородом. Окисление м-диизопропилабензола. Эвентова М. С., Борисов П. П., Никуль-



ская Г. Н., Вестн. Моск. ун-та. Сер. матем., механ., астрон., физ., химии, 1957, № 3, 181—183

В продолжение ранее опубликованной работы (см. РЖХим, 1958, 4489) изучено окисление *м*-дизопропилбензола (I) кислородом. Показано, что устойчивость изомерных дизопропилбензолов падает в ряду орто, мета, пара. I получен из  $C_6H_6$  и *изо*- $C_3H_7Br$  в присутствии  $AlCl_3$ . Окисление I проводили в приборе МГУ (см. Эвентова М. С., Карапетян М. Г., Уч. зап. МГУ, 1951, 151, 293) при  $175^\circ$  3 часа и скорости циркуляции  $O_2$  6 л/час. Среди продуктов окисления I идентифицированы:  $HCOOH$ ,  $CH_3COOH$ , *м*-ацетилбензойная (т. пл.  $171-172^\circ$ ), *изо*фталевая к-ты, резорцин, *м*-диацетилбензол. Выделено 88,5% неизмененного I. Авторы считают, что действие  $O_2$  направлено на *трет*- $\alpha$ -углеродные атомы боковых цепей I и предполагают образование в качестве промежуточного продукта дигидроперекиси I.

В. Антонов  
39575. Химия цианистого карбонила. I. Реакция между цианистым карбонилем и  $\alpha$ -метилстиролом или аллилбензолом. Ахматович О., Леплявы М., Замойский А., Бюл. Польск. АН, 1955, Отд. 3, 3, № 10, 535—542; Bull. Acad. polon. sci., 1955, C1, 3, 3, № 10, 539—546 (англ.)

При взаимодействии  $\alpha$ -метилстирола (I) в *р*-ре гексана при  $\sim 20^\circ$  с 1 молеком  $CO(CN)_2$  (II) получают  $CH_2=C(C_6H_5)CH_2COCN$  (III), что доказано гидролизом III ( $\sim 20^\circ$ ) в диоксане до  $CH_2=C(C_6H_5)CH_2COOH$  (IV) и изомеризацией III (нагревание до  $130^\circ$ ) в цианистый  $\beta$ -метилцинамил, т. пл.  $40-42^\circ$ . При *р*-ции I с 2 молями II, а также III с II ( $\sim 20^\circ$ ) образуется  $C_6H_5C(=CH_2)CH_2C(CN)_2OCOCN$  (V), выход 77 и 80% соответственно, т. пл.  $76,5^\circ$ . V при взаимодействии ( $\sim 20^\circ$ ) с 2 молями анилина дает  $\beta$ -фенилвинилацетанилид (VI), цианформанилид и HCN, при избытке анилина дает VI, дифенилмочевину и HCN. При действии на V 10%-ного  $NH_4OH$  получают  $CH_2=C(C_6H_5)CH_2CONH_2$ ; при действии  $C_6H_5NHNH_2$  получают  $CH_2=C(C_6H_5)CH_2CONHNHC_6H_5$  и  $CO_2$ . Гидролиз V в диоксане приводит к IV, HCN и  $CO_2$ . Аллилбензол (VII) взаимодействует сразу с 2 молями II (в гексане,  $\sim 20^\circ$ ) и дает  $C_6H_5CH=CH-CH_2C(CN)_2OCOCN$  (VIII), выход 72%, т. пл.  $106-111^\circ$ . Опыты дегградации, гидролиз и взаимодействие VIII с анилином, фенилгидразином и  $NH_4OH$ , приводящие к образованию соответствующих продуктов, подтверждают строение VIII. Механизм взаимодействия I и VII с II авторы объясняют исходя из теории гиперконъюгации.

Т. Италинская  
39576. Арилаллены. II. Синтез диарилалленов. Частичный асимметрический синтез алленов. Джейкобс, Данкнер (Arylallenes. II. Synthesis of diarylallenes. Partial asymmetric synthesis of allenes. Jacobs Thomas L., Dankner David, J. Organ. Chem., 1957, 22, № 11, 1424—1427 (англ.))

Предложен общий метод синтеза алленов посредством перегруппировки соответствующих ацетиленов на щел.  $Al_2O_3$ . Из 1,3-дифенилпропина (I) и 1-(*n*-бифенил)-3-фенилпропина-1 (II) получены 1,3-дифенилаллен (III) и 1-(*n*-бифенил)-3-фенилаллен (IV) соответственно. IV синтезирован также перегруппировкой II в инертном *р*-рителе над твердым NaOH.  $Al_2O_3$  должна иметь pH  $\sim 9$ . При адсорбции I и II на нейтр.  $Al_2O_3$ , пропитанной бруцином (V) и хинином (VI), имеет место асимметрия. перегруппировка с образованием *l*-форм III и IV (IIIa и IVa) в первом случае и *l*-форм III и IV (IIIb и IVb) во втором. Строение полученных продуктов подтверждено гидрированием и изучением ИК- и УФ-спектров. К эфирному *р*-ру 0,2 моля  $C_2H_5MgBr$  прибавляют по каплям эфирный *р*-р 0,22 моля  $C_6H_5C\equiv CH$ , кипятят 1 час, вносят 0,4 г  $CuCl_2$  и 0,4 г  $Cu_2Cl_2$ , кипятят еще

30 мин., прибавляют по каплям эфирный *р*-р 0,2 моля  $C_6H_5CH_2Br$ , кипятят 46 час. и разлагают разб. HCl, выход I 35,6%, т. кип.  $140-145^\circ/3$  мм. I синтезируют также из бензильного эфира *n*-толуолсульфокислоты (VII) и  $C_6H_5C\equiv MgBr$  (Johnson J. R. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1938, 60, 1885). Аналогично из 0,027 моля *n*- $C_6H_5C_6H_4C\equiv CMgBr$  и 0,06 моля VII с выходом 33% синтезируют II, т. пл.  $75,4-76,6^\circ$  (из петр. эф.). *n*-Бифенилацетилен получают из метил-(*n*-бифенил)-кетона ( $PCl_5$ ,  $NaNH_2$  в жидком  $NH_3$ ), выход 43,4%, т. пл.  $86-87^\circ$  (из сп.,  $CCl_4$ ).  $Al_2O_3$  применяемую для хроматографии, сушат 5 дней при  $160-170^\circ$  (образец А), 1 кг  $Al_2O_3$ , 250 г KOH или NaOH и 750 мл воды нагревают до почти полного испарения воды, хранят под  $N_2$  и перед употреблением прогревают 14 час. при  $160^\circ/3$  мм (образец Б). 650 г  $Al_2O_3$  прокалывают 1 час на пламени, замачивают 815 мл этилацетата на 24 часа, промывают 1630 мл воды, 1630 мл  $CH_3OH$ , сушат 4 часа при  $250^\circ$ , 50 г нейтр.  $Al_2O_3$  перемешивают 2 часа с *р*-ром 5 г безводн. V или VI в 70 мл  $CHCl_3$  и сушат при  $135^\circ/5$  мм (образцы В и Г соответственно). *Р*-р 0,68 г I в 20 мл *n*- $C_5H_{12}$  (VIII) помещают в колонку  $1,7 \times 10$  см, заполненную А и сразу вымывают VIII; из 2-й фракции ( $> 150$  мл) выделяют III, выход 51,5%. Аналогично 1,17 г I в 20 мл VIII помещают в колонку  $2 \times 9$  см на Б, 50 мл VIII упаривают при  $\sim 20^\circ$  в токе  $N_2$ ; выход III 74,5%, т. пл.  $49-51^\circ$  (из VIII). 0,768 г II в VIII помещают в колонку  $1,7 \times 11$  см на А, вымывают через 45 мин., упаривают в токе  $N_2$  при  $\sim 20^\circ$  и получают IV, выход 68,6%, 0,1 г II в 50 мл петр. эфира встряхивают 11 час. при  $\sim 20^\circ$  с 1 г NaOH, фильтрат упаривают; выход IV 58%, т. пл.  $94,6-95,5^\circ$  (из петр. эф.). 1,18 г I в 20 мл VIII помещают в колонку с 30 г В, сразу вымывают избытком VIII, получают IIIa, выход 80%, т. пл.  $41,8-50,6^\circ$ ,  $[\alpha]^{25}_D -1,82^\circ$  (с 3,19;  $CCl_4$ ). Аналогично на Г получают IIIb, выход 73,3%,  $[\alpha]^{25}_D +2,48^\circ$  (с 10,7;  $CCl_4$ ). При этом получено также *в*-о с т. пл.  $191,5-194^\circ$  и мол. в.  $\sim 382$ . Аналогично получают IVa, выход 69,3%, т. пл.  $83-95^\circ$ ,  $[\alpha]^{25}_D -7,0^\circ$  (с 10,35;  $CCl_4$ ). При гидрировании IVa ( $C_6H_6$ , PtO<sub>2</sub>,  $\sim 20^\circ$ ) образуются продукт, полученный при гидрировании II, т. пл.  $40-41,6^\circ$ . Колонку  $1,7 \times 10$  см, заполненную Г (20 г  $Al_2O_3$ , 4 г VI), заливают VIII, а затем *р*-ром 0,5 г II в VIII, через 5 дней вымывают VIII и *n*- $C_6H_{14}$ , выход IVb 34%, т. пл.  $67,2-82,8^\circ$ ,  $[\alpha]^{25}_D +8,57^\circ$  (с 10,03;  $CCl_4$ ). Сообщение I см. J. Organ. Chem., 1952, 17, 475.

Ю. Волькенштейн  
39577. Галогенирование ароматических соединений.

Часть II. Галогенирование некоторых галоидбензолов в газовой фазе. Энгелсма, Койман (The halogenation of aromatics. Part II. Gas phase halogenation of some halobenzenes. Engelsma J. W., Kooyman E. C., Proc. Koninkl. nederl. akad. wet., 1957, B60, № 4, 321—328 (англ.))

Изучено бромирование (БР)  $C_6H_5Br$  (I) и  $C_6H_5F$  (II), а также хлорирование (ХЛ) II в газовой фазе при *т*-рах соответственно  $375-500^\circ$ ,  $425-475^\circ$  и  $325-425^\circ$  в трубке (Пирекс) без насадки (метод А) и с насадкой из стекла Пирекс (метод Б). При БР I (метод А) оптимальные результаты получены при  $500^\circ$  и времени контакта 37 сек.; при этом выход (по бром)  $C_6H_4Br_2$  (III) 53%,  $C_6H_3Br_3$  (IV) 26,6%,  $C_6H_2Br_4$  (V) 1,5%. Соотношение изомерных III (в %) орто-, 21,2, мета-, 58,6, пара-, 20,2. БР II при  $475^\circ$  и контакте 37 сек. дало 32,8%  $C_6H_4BrF$ , состоящего из 11% орто-, 67% мета- и 23% пара-изомера. ХЛ II при  $425^\circ$  и контакте 43,5 сек. привело к получению  $C_6H_4ClF$  (выход 65,1%) с содержанием 9,4% орто-, 65,6% мета- и 25,0% пара-изомера. При БР I по методу Б ( $475^\circ$ , 40 сек.) получено III 67,4%, IV 20,6%, V 1,6%.

эфирный азлазот 3 м. I n-толуол- J. R. алогично 06 моля 5,4—76,8° г из ме- ом  $\text{NH}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ней при он или полного потреба- азае Б). замачи- мывают при 250°, ром 5 г ат при р 0,68 г колонку от VIII; выход щают в ют при 51° (из у 1,7 х вывают 68,6%. ас. при выход 3 г I в зу вы- ат 80%. Анало- 23D + те в-во полу- —7,0  $\text{PtO}_2$  гидри- см, за- III, а ыают —82,8°. J. Ог- штейн- чений. бензо- (The alog- . W. . wet,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$  фазе 325— и с (ме- 500° бро-  $\text{H}_2\text{Br}_4$  орто-, атак- 11% 425°  $\text{ClF}$  5,6% ту Б 6%.

Состав III: 19,0% орто-, 58,0% мета- и 21,0% пара-изомера. Соотношения изомеров определялись сравнением ИК-спектров продуктов р-ции с ИК-спектрами чистых образцов и стандартных смесей. Отмечено, что выход смеси продуктов зависит от т-ры р-ции, тогда как соотношение изомеров с повышением т-ры остается примерно постоянным (мета : пара = 2,4—3,0). Увеличение выхода III с увеличением поверхности контакта (метод Б) указывает на участие в р-ции стекла прибора. Часть I см. РЖХим, 1957, 71556.

В. Антонов

39578. Взаимодействие 1-магнийхлор-2-метил-2-фенилпропана [(магнийхлор-трет-бутил)-бензола] с хлористыми алилами в металлизоме. Петров А. Д., Нефедов О. М., Огибин Ю. М., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 8, 1004—1006

(Магнийхлор-трет-бутил)-бензол не взаимодействует с  $\text{iso-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$  и  $\text{iso-C}_4\text{H}_9\text{Br}$ , но конденсируется с  $\beta$ -алкилгалогенидами. Полученные алкенилбензолы прогидрированы над скелетным Ni-катализатором в соответствующие алкилбензолы (50 ат.,  $-20^\circ$ , 10—12 час.) или в алкилциклогексаны (120—140 ат.,  $180$ — $200^\circ$ , 10—12 час.). Во всех опытах исходный хлор-трет-бутилбензол (I) частично конденсируется в 2,5-диметил-2,5-дифенилгексан (выход 5—7%), который прогидрирован в 2,5-диметил-2,5-дициклогексилгексан. Кинематич. вязкость (KB) полученных алкилциклогексанов в 1,5 раза больше KB соответствующих им углеводородов бензольного ряда. К 0,5 г атома Mg в 150 мл эфира в течение 2,5 часа прибавляют р-р 0,4 моля I в 150 мл эфира, через 1 час прибавляют р-р 1 моля  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$  в 150 мл эфира в течение 1,5 часа кипятят 8 час., получают 5-метил-5-фенилгексен-1, выход 70%, т. кип.  $71^\circ/3$  мм,  $n_D^{20}$  1,5043,  $d_4^{20}$  0,8848. К реактиву Гриньяра из 0,52 моля I прибавляют р-р 1 моля  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{Cl}$  в 150 мл эфира 1 час., перемешивают 12 час. при  $35^\circ$ , получают 2,5-диметил-5-фенилгексен-1, выход 51%, т. кип.  $99^\circ/7$  мм,  $n_D^{20}$  1,5074,  $d_4^{20}$  0,8874, кроме того, получают 3,2 г 2,5-диметил-2,5-дифенилгексана, т. пл.  $62^\circ$  (из сп.); KB 5,03 ( $75^\circ$ ), 2,96 ( $100^\circ$ ). При гидрировании получены (перечислены полученное в-во, т. кип. в  $^\circ\text{C}/\text{мм}$ , т. заст. в  $^\circ\text{C}$ ,  $n_D^{20}$ ,  $d_4^{20}$ , KB в сст при 25, 50 и  $100^\circ$ ): 2-метил-2-фенилгексан,  $70/3$ , —89, 1,4906, 0,8645, 2,38, 1,38, 0,77; 2,5-диметил-2-фенилгексан,  $78/3$ , —74, 1,4885, 0,8653, 3,32, 1,74, 0,96; 2-метил-2-циклогексилгексан,  $90/5/6$ , —87, 1,4582, 0,8330, 3,56, 1,90, 0,99; 2,5-диметил-2-циклогексилгексан,  $85,5/3,5$ , —83, 1,4634, 0,8446, 5,10, 2,52, 1,23; 2,5-диметил-2,5-дициклогексилгексан, —, т. пл.  $83^\circ$  (из сп.). —, —, —, 5.

Г. Швехгеймер

39579. Реакция Либермана. Терни (The Liebermann reaction Turney T. A.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 12, 1692—1693 (англ.)

При изучении р-ции Либермана (РЛ) (действие на фенолы (Ф)  $\text{NaNO}_2$  и конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) оказалось, что положительную РЛ (синее или зеленое окрашивание в конц., красное — в разб.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , синее или зеленое — в щелочах) дают те Ф, в молекуле которых паразамещение не замещено:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ , о-крезол, м-крезол, 2- $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{OH}$ , 2- $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{OH}$ , карвакрол, тимол, 2- $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5$ , 3- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH}$  (I), 2- $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{HgCl}$  (II), 2,5-ксиленол. Не дают РЛ при незанятом паразамещении те Ф, которые содержат активирующие группы более сильные, чем алкилы ( $\text{OH}$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{OCH}_3$ ) (за исключением I), или деактивирующие группы более сильные, чем галогены ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{CHO}$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{COCH}_3$ ) (исключение II): 3,5-ксиленол, салицилин, 2- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH}$ , катехин, резорцин, пирогаллол, флороглюцин, 2- $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ , 3- $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ , 2- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ , 3- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ , 2- $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CHO}$ , 3- $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CHO}$ , 2- $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ , 3- $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ , 2- $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COOCH}_3$ , 2- $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COOC}_2\text{H}_5$ ,

2- $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COOC}_6\text{H}_5$ , 2,4-( $\text{HO}$ ) $_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COOH}$ , 2,3-крезотиновая к-та. РЛ также не дают Ф, в молекуле которых паразамещение замещено. Предположено, что РЛ включает образование промежуточных соединений с группировками типа  $n\text{-O}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{N}-$ . В. Скородумов 39580. Ненасыщенные фенолы. IV. Кротилфенолы.

Бейдер (Unsaturated phenols. IV. Crotlylphenols. Bader Alfred R.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 23, 6164—6167 (англ.)

Реакцией бутадиена-1,3 (I) с фенолом (II) в присутствии некоторых катализаторов (КТ) Фриделя—Крафта получена смесь монобутиенилфенолов (БФ) и небольшого количества эфиров и высших фенолов. Т-ра р-ции и КТ определяют ориентацию. При  $15$ — $20^\circ$  в присутствии  $\text{H}_3\text{PO}_4\cdot\text{BF}_3$  или алкансульфокислоты преобладает пара-замещение; в присутствии водн.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  образуются лишь 30% п-кротилфенола (III). Более слабые КТ, чем 85%-ная  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , эффективны при повышенной т-ре; при этом образуются в основном орто-замещ. Автор считает, что основное значение при выборе кислотного КТ имеет его функция кислотности ( $H_0$ ); так, монобутиенилирование II при  $\sim 20^\circ$  протекает в присутствии КТ,  $H_0$  которых составляет от  $-6$  до  $-7$ . К охлаждаемой смеси 10 молей II, 1 л толуола, 100 г комплексного соединения, полученного насыщением 85%-ной  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (IV) газобразным  $\text{BF}_3$ , и 100 г IV медленно прибавляют р-р 5 молей I в 1 л толуола, перемешивают 16 час. при  $\sim 20^\circ$ , разбавляют водой и перегонкой толуольного р-ра выделяют смесь 2-этилкумарана и 2-метилхромана с выходом 3—6%, т. кип.  $205$ — $225^\circ$ , и БФ с выходом 89%, т. кип.  $53$ — $90^\circ/0,1$  мм. Фракционированием 180 г БФ получают 25 г о-кротилфенола (V), т. кип.  $55$ — $60^\circ/0,1$  мм,  $n_D^{25}$  1,5380; фенилуретан, т. пл.  $65$ — $66^\circ$ ; остаток (103 г), после отгонки в-в с т. кип. до  $72^\circ/0,1$  мм, представляет III, т. пл.  $39^\circ$  (из лигр.), п-нитрофенилуретан, т. пл.  $139$ — $140^\circ$  (из водн.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), производное феноксиуксусной к-ты (ФК), т. пл.  $80^\circ$  (из воды). Гидрированием 50 г БФ и последующей перегонкой получают 15 г о-н-бутилфенола, т. кип.  $94$ — $97^\circ/8$  мм, ФК, т. пл.  $104$ — $105^\circ$ , и 24 г п-н-бутилфенола, т. кип.  $113$ — $116^\circ/8$  мм. К 1 молю II, 100 мл толуола, 100 г IV и 15 г  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (d 1,84) прибавляют 1,1 моля I в 100 мл толуола и перемешивают 16 час. при  $15$ — $25^\circ$ ; выделяют БФ с выходом 78%, ИК-спектр аналогичен спектру БФ, полученного при первой р-ции. Р-цией 1 моля I и 1 моля II в присутствии 68%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при  $15^\circ$  получают БФ с выходом 70%, с содержанием  $\sim 60\%$  V и  $\sim 30\%$  III. В присутствии полифосфорной к-ты (VI), смеси VI и IV (2:1),  $\text{TiCl}_4$  +  $\text{ArSO}_3\text{H}$  и комплексных соединений  $\text{AlCl}_3$ -спирт и  $\text{AlCl}_3$ -эфир также получают БФ с хорошими выходами.  $\text{ZnCl}_2$  и IV неактивны при  $10$ — $40^\circ$ . С IV при  $140^\circ$  в основном образуются эфиры и высшие фенолы. 90 г III кипятят 25 мин. с 5 г 5%-ного Pd/C в атмосфере инертного газа, получают 46 г фракции с т. кип.  $80$ — $150^\circ/0,5$  мм, кристаллизацией которой выделяют 5,5 г п-бутен-1-илфенола. Анизол реагирует с I аналогично II; в присутствии конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или смеси VI и IV (2:1) при  $10$ — $30^\circ$  получена с хорошими выходами смесь бутиланизолов. Приведены ИК- и УФ-спектры III, V и БФ. Сообщение III см. РЖХим, 1957, 40996.

П. Аронович

39581. Хлорирование простых эфиров фенолов хлористым сульфуром. Сообщение II. Кастель-франки, Перротти (Clorurazione di eteri fenolici mediante cloruro di solforale. Nota II. Castelfranchi, Giorgio, Perrotti Emilio), Ann. chimica, 1957, 47, № 11, 1201—1224 (итал.)

При действии  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  на 1,3-диметоксibenзол (I) через промежуточное образование 4,6-дихлор-1,3-ди-



метоксибензола (II) получается 4,4,5,6,6-пентахлор-3-метоксициклогексен-2-он-1 (III). Восстановление III над Pt приводит к 4,6-дихлор-3-метоксифенолу (IV), метилирование которого дает II. При действии на III  $\text{NC}_5\text{H}_5$  или  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  или  $\text{K}_2\text{CO}_3$  в  $\text{C}_6\text{H}_6$  получается 4,4,5,6-тетрахлор-3-метоксициклогексидиен-2,5-он-1 (V). Строение V доказано озонированием, причем в качестве первичного продукта получается монометилловый эфир дихлормалоновой к-ты (VI к-та). Гидрирование V приводит к 4,5,6-трихлор-1-окс-3-метоксибензолу (VII), который восстанавливается HJ до 5-хлоррезорцина (VIII). VIII получается также при действии HJ на 4,5,6-трихлор-1,3-диметоксibenзол (IX) — продукт метилирования VII. 2-нитропроизводное VII (X) после метилирования восстанавливают в соответствующий амин (XI), который по p-ции Зандмейера дает 2,4,5,6-тетрахлор-1,3-диметоксibenзол (XII). Аллиловый эфир VII (XIII) после перегруппировки Клайзена дает 2-аллильное производное VII (XIV). Строение III и V подтверждено ИК-спектрами (приведены кривые). Приведена также кривая ИК-спектра VIII. К 2 г I при 0° прибавляют 8 мл  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ . После того как выпавший II вновь растворится, нагревают до 20°, а затем 1—2 часа на водяной бане, получают 3,8 г (неочищ.) III, т. кип. 170—171°/1,7 мм, т. пл. 94° (из лигр.). 2 г III в 50 мл спирта гидрируют над 0,2 г  $\text{PtO}_2$  2 часа при 3,5 ат, получают 1,2 г IV, т. кип. 138°/10 мм, 120°/5 мм, т. пл. 37°; 3,5-динитробензойное производное, т. пл. 164—165° (из бзл.). Метилирование IV  $\text{CH}_3\text{N}_2$  приводит к II, т. пл. 118° (из сп.). К 1 г III в 10 мл  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  прибавляют 1 мл  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$  на следующий день разлагают холодной водой и получают 0,8 г V, т. пл. 120° (из сп.); динитрофенилгидразон, т. пл. 202—203° (из сп.-этилацетата). 3 г V в 100 мл спирта гидрируют над  $\text{PtO}_2$  и получают 2,4 г VII, т. пл. 133° (из бзл., бзл.); ацетильное производное, т. пл. 106° (из сп.); динитробензойное производное, т. пл. 189° (из бзл.-бзл., бзл.). VII получается также при восстановлении V по Меервейну — Понддорфу или непосредственно из III обработкой его NaOH. Метилирование VII диметилсульфатом или  $\text{CH}_3\text{N}_2$  приводит к IX, т. пл. 174—175° (из сп.). Изомерный IX 2,4,6-трихлор-1,3-диметоксibenзол (т. пл. 75—76°) получен метилированием 2,4,6-трихлоррезорцина. Кипятят 2 часа 1 г VII, 1 г  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$  и 2 г  $\text{K}_2\text{CO}_3$  в 20 мл ацетона, получают 0,95 г XIII, т. пл. 84° (из сп.). 5 г XIII нагревают в вакууме водоструйного насоса 15 мин. при 175° и затем при 185—190°, причем отгоняется 3,8 г XIV, т. кип. 170—172°/20 мм,  $n_D^{25}$  1,6759; динитробензойное производное, т. пл. 110—111° (из сп., бзл.). Кипятят 2 часа 1 г VII в 12 мл HJ к-ты ( $d$  1,7), получают VIII, выход почти колич., т. пл. 117° (сублимация); гидрат, т. пл. 67°; динитробензойное производное, т. пл. 164—166°. Встречный синтез IX осуществляют исходя из 5-хлор-4,6-динитро-1,3-диметоксibenзола (XV). 1 г XV в 50 мл спирта, 17 мл 2 н. спирт. HCl и 3,2 г  $\text{SnCl}_2$  кипятят 30 мин., получают 0,6 г 5-хлор-4-амино-6-нитро-1,3-диметоксibenзола (XVI), т. пл. 114—116° (из бзл.); ацетильное производное, т. пл. 150—151° (из сп.). Из 2 г XVI по Зандмейеру с почти колич. выходом получают 4,5-дихлор-6-нитро-1,3-диметоксibenзол (XVII), т. пл. 166—167° (из сп.). К кипящему p-ру 1 г XVII в 30 мл спирта прибавляют 4 г порошка Sn и понемногу 5—6 мл конц. HCl, кипятят еще 30 мин. и выделяют 0,65 г 4,5-дихлор-6-амино-1,3-диметоксibenзола, т. пл. 97—98° (из бзл.), из которого по Зандмейеру получают IX. 1 г VII в 15 мл лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  при 10° нитруют 1 мл  $\text{HNO}_3$  ( $d$  1,4) и 2 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $d$  1,84), нагревают до 20° и после полного растворения

выливают на лед, получают 1,1 г X, т. пл. 138—139° (из бзл.). 1 г метилового эфира X (т. пл. 95—96°) гидрируют над 0,9 г скелетного Ni при 60—70 ат и 80—90° 4—5 час., получают 0,85 г XI, т. кип. 139—140°/2 мм, т. пл. 76—77°. Из 2 г XI по Зандмейеру получают 0,35 г (неочищ.) XII, т. пл. 98° (из разб. сп.). При озонировании 8 г V получают 5,6 г масла (M). При метилировании 5,5 г M при помощи  $\text{CH}_3\text{N}_2$  получают 1,6 г диметилового эфира VI, т. кип. 107°/14 мм; амид VI, т. пл. 203—204° (из сп.). 5 г M обрабатывают при 0° 4,5 г  $\text{N}_2\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$  и через час нагревают 15 мин. при 70—80°, выделяют 1,9 г  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOCCH}_2\text{OOCCH}_2\text{COOCH}_3$ , т. кип. 108—109°/0,4 мм,  $n_D^{17}$  1,4568. 3,2 г  $\text{ClCOCH}_2\text{COOCH}_3$ , 8 мл  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  и 1 кристаллический  $\text{AlCl}_3$  кипятят 5 час. и получают 3,5 г  $\text{ClCOCH}_2\text{COOCH}_3$  (XVIII), т. кип. 66—67°/9 мм. Омыление XVIII p-ром  $\text{NaHCO}_3$  дает  $\text{HOOCCH}_2\text{COOCH}_3$  (XIX); бензилитроновая соль, т. пл. 141° (разл.). Наличие XIX в M доказано хроматографич. анализом XIX и M (на бумаге). Сообщение I см. РЖХим, 1954, 30541. В. Белкин.

**39582. Конденсация простых эфиров фенолов с ароматическими альдегидами. Сообщение IX. Конденсация производных метиленипрокатехина. Дольче, Гарофано (Condensazione di eteri fenolici con aldeidi alifatiche. Nota IX. Condensazione di derivati della metilen-pirocatechina. Dolce Angela, Garofano Torquato), Ann. chimica, 1957, 47, № 11, 1185—1200 (итал.).**  
При действии на пиперониловый спирт (I) избытка конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  происходит конденсация шести молекул I с образованием 1,2-4,5-7,8-10,11-13,14-16,17-гекса-(4',5'-метилendioксибенз)-циклооктадекана (II), полученного ранее (см. сообщение VIII, РЖХим, 1956, 32411) при конденсации метиленипрокатехина с избытком  $\text{CH}_2\text{O}$ . Омыление II и метилирование полученного продукта приводят к в-у, полученному ранее (O. Oliverio, C. Casinovi, Ann. chimica, 1952, 42, 168) из вератрола. При действии на I небольшого количества  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  образуются: ацетат I, 2-(4',5'-метилendioкси)-бензил-4,5-метилendioксибензиловый спирт (III) и его ацетат. При нитровании II получается 2,2-динитро-4,5,4',5'-бис-метилendioксидифенилметан (IV). Попытки окисления III до о-пиперонилопиперонилового к-ты не увенчались успехом. Устойчивость к окислению оказывается общей для соединений такого строения. Для подтверждения этого синтезированы другие соединения с метилendioкси-группой в том же положении. При конденсации 3,4-метилendioкситолуола (V) и 3,4-метилendioксипропилабензола (VI) с  $\text{CH}_2\text{O}$  получены 2,2'-диметил-(VII) и 2,2'-дипропил-(VIII) 4,5,4',5'-бис-метилendioксидифенилметан, а с  $\text{CH}_3\text{CHO}$  получены 2,2'-диметил-(IX) и 2,2'-дипропил-(X) 4,5,4',5'-бис-метилendioксидифенилметан. Строение VII и VIII подтверждено омылением и последующим метилированием до соответствующих тетраметоксипроизводных (XI) и (XII). VII—X также устойчивы к окислению, как и III. Окисление VII—X разб.  $\text{HNO}_3$  +  $\text{V}_2\text{O}_5$  дает пиперониловую к-ту и 3,4-метилendioкси-6-нитротолуол или 3,4-метилendioкси-6-нитро-1-пропилабензол. К 10 г I в 200 мл лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  при 0° прибавляют 80 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в 80 мл лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , через 15 мин. при 20° разбавляют водой и получают 8,5 г II, т. пл.  $>360^\circ$  (из  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ ). К суспензии 1 г II в 8 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$  прибавляют равный объем  $\text{HNO}_3$  ( $d$  1,41), выпадает IV, т. пл. 217° (из лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). 2 г II и 15 г  $\text{PCl}_5$  нагревают до 230° выдерживают 1 час при 160—170°, упаривают в небольшом вакууме, выливают в воду, через 18 час. отфильтровывают, промывают и растворяют в p-ре 4 г NaOH в 20 мл воды в токе  $\text{N}_2$ . Обрабатывают  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$  и получают 0,4 г в-ва с т. пл. 232—233° (из лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) (см. также Robinson M. G., J. Chem. Soc., 1915, 107, 267). К 20 г I

в 50 мл лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  при  $0^\circ$  прибавляют 1 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в 10 мл лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  оставляют на 26 час. при  $0^\circ$ , отфильтровывают 0,5 г II, разбавляют водой и выпавшее масло перегоняют с паром. Отгоняется 5 г ацетата I, т. кип.  $150-151^\circ/10$  мм; т. пл.  $50^\circ$  (из петр. эфф.). Остаток извлекают эфиром; при частичном упаривании эфира выпадает 2,6 г смеси III и его ацетата, а после полного испарения эфира остается 5 г I. Смесь III и его ацетата кипятят в КОН в  $\text{CH}_3\text{OH}$ , получают III, т. пл.  $97-98^\circ$  (из сп.,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). Эту же смесь ацетируют  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  и  $\text{CH}_3\text{COONa}$  и получают ацетат III, т. пл.  $105-106^\circ$  (из сп.). Р-р 2 г III в 50 мл абс. эфира насыщают HCl и через 2 часа выливают в воду, получают 2-(4',5'-метилendioкси)-бензил-4,5-метилendioксибензилхлорид, т. пл.  $89-90^\circ$  (из разб. сп.). 1 г III при действии  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в вышеописанных условиях дает 0,76 г II. К р-ру 8 г V в 50 мл лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  при  $0^\circ$  прибавляют 10 мл 40%-ного формалина и затем 5 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , через 3 часа выделяют 7,5 г (+0,5 г неочищ.) VII, т. пл.  $102-103^\circ$  (из сп.). Из VI аналогично получают VIII, т. пл.  $71^\circ$  (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ); с  $\text{CH}_3\text{CHO}$  аналогично получают IX, т. пл.  $126-127^\circ$  (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) и X, т. кип.  $158-160^\circ/10^{-5}$  см, т. пл.  $67-68^\circ$  (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). 6 г VII и 30 г  $\text{PCl}_5$  нагревают 45 мин. при  $150^\circ$ , выливают в воду, через 18 час. кипятят с водой и получают 3,5 г 2,2'-диметил-4,5,4',5'-бис-карбонилдиоксидифенилметана (XIII), т. пл.  $223-224^\circ$  (из  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ ). 0,5 г XIII кипятят с водно-спирт. HCl и получают 0,35 г (+0,1 г неочищ.) 2,2'-диметил-4,5,4',5'-тетраоксидифенилметана (XIV), т. пл.  $107-108^\circ$  (из водн.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Кипятят 3 часа 0,5 г XIV, 10 мл безводн. ацетона, 3 мл  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$  и 2 г  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , разбавляют 5%-ным КОН и получают XI, т. пл.  $124^\circ$  (из сп.). Омыление и метилирование VIII производят аналогично II; из 6 г VIII получают 3 г XII, т. пл.  $84-85^\circ$  (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Приведены кривые и максимумы УФ-спектров II, VII-X, 4,5,4',5'-бис-метилendioксидифенилметана и -этана.

В. Беликов  
39583. Синтез эстрогенноактивных веществ. 2. Симметричные 1,3-диалкилпроизводные 1,2,3-три-(*n*-оксифенил)-пропана. Киприанов Г. И., Купенко Л. М., Укр. хим. ж., 1957, 23, № 5, 655-658  
Описан синтез 1,3-диалкил-1,2,3-три-(*n*-оксифенил)-пропана (Ia алкил =  $\text{CH}_3$ , Ib алкил =  $\text{C}_2\text{H}_5$ , Ic алкил =  $n\text{-C}_3\text{H}_7$ ) и 1,3-диалкил-1,2,3-три-(*n*-оксифенил)-пропана (IIa алкил =  $\text{CH}_3$ , IIb алкил =  $\text{C}_2\text{H}_5$ , IIc алкил =  $n\text{-C}_3\text{H}_7$ ). Ia-в представляют смесь *цис*- и *транс*-изомеров, а IIa-в-смесь мезоформы и рацемата. Эстрогенная активность IIa-в выше, чем у 1-алкил-1,2,3-три-(*n*-оксифенил)-пропанов (см. сообщение 1, РЖХим, 1958, 36132), но значительно ниже, чем у триалкилпроизводных 1,3-ди-(*n*-оксифенил)-пропана. В р-р 0,24 моля дезоксизанизина и 0,13 моля анисового альдегида в 60 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$  при охлаждении льдом пропускают HCl (газ) до начала кристаллизации, на следующий день разбавляют эфиром и отфильтровывают 1,2,3-три-(*n*-анизил)-3-хлорпропанол-1 (III) выход 80%, т. пл.  $143-144^\circ$  (разл.; из бzl.). К р-ру  $\text{CH}_3\text{MgI}$  (из 1,2 моля  $\text{CH}_3\text{I}$ , 29 г Mg и 500 мл эфира) прибавляют 0,12 моля III, кипятят 2 часа и после разложения и отгонки эфира выделяют 2,3,4-три-(*n*-анизил)-пентанол-2 (IV) в виде масла с выходом 87%. Аналогично действием  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$  и  $\text{C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$  на III получают 3,4,5-три-(*n*-анизил)-гептанол-3 (V), выход 84%, и 4,5,6-три-(*n*-анизил)-нонанол-4 (VI), выход 85%. Нагреванием с  $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$  IV-VI превращают в 1,3-диалкил-1,2,3-три-(*n*-анизил)-пропен (VIIa алкил =  $\text{CH}_3$ , VIIb алкил =  $\text{C}_2\text{H}_5$ , VIIc алкил =  $n\text{-C}_3\text{H}_7$ ) (перечисляются VII, выход в % и т. пл. в  $^\circ\text{C}$ ): а, 79, 65-69 (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ); б, 71, 82-84 (из сп.); в, 80, 86-90 (из сп.). VIIa при окислении дает *n*-метоксианетофенон и  $\alpha$ -метилдезоксизанизин. Гидрированием VIIa-в в при-

сутствии скелетного Ni получают 1,3-диалкил-1,2,3-три-(*n*-анизил)-пропан (VIIIa алкил =  $\text{CH}_3$ , VIIIb алкил =  $\text{C}_2\text{H}_5$ , VIIIc алкил =  $n\text{-C}_3\text{H}_7$ ) (перечисляются VIII, выход в %, т. пл. в  $^\circ\text{C}$ ): а, 50, 114-116 (из  $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ); б, 72, 119-122 (из сп.); в, 61, 94-97 (из  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ ). Омылением спирт. щелочью VIIa-в превращают в IIa-в (перечисляются II, выход в %, т. пл. в  $^\circ\text{C}$ ): а, 72, 155-158 (из бzl.); б, 62, 172-175 (из  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ ); в, 65, 148-150 (из бzl.). При омылении VIIa-в спирт. щелочью получают Ia-в (перечисляются I, выход в %, т. пл. в  $^\circ\text{C}$ , т. пл. в  $^\circ\text{C}$  трибензоата I): а, 70, 107-110 (из бzl.), 126-129; б, 66, 127-130 (из бzl.), 134-138; в, 67, 143-146, 132-135. П. А.

39584. О каталитическом гидрировании хинолей. Зигель, Брёлль-Кеккейс (Über die katalytische Hydrierung von Chinolen. Siegel A., Bröll-Keckeis H.), Monatsh. Chem., 1957, 88, № 5, 910-918 (нем.)

При каталитич. гидрировании (КГ) *n*-хинолей (I) насыщаются обе  $\text{C}=\text{C}$ -связи и образуются циклогексанол-4-оны (II). КГ ацетатов I приводит к фенолам. 0,9 г 4-карбэтоксиметил-I (Ia) гидрируют в 10 мл спирта над 10%-ным Pd/BaSO<sub>4</sub> ( $\sim 20^\circ$ , обычное давление). Поглощение  $\text{H}_2$  (2 моля на 1 моль Ia) заканчивается через 1 час. Из фильтрата выделяют 0,5 г 4-карбэтоксиметил-II (IIa), перегоняющегося при  $90-110^\circ/0,01$  мм. 0,5 г IIa гидролизуют действием водно-спирт. NaOH (1 час) и получают 0,3 г 4-карбоксиметил-II (IIb), т. кип.  $200^\circ$  (т-ра бани)/0,01 мм, т. пл.  $122^\circ$ . Для сравнения IIb синтезирован кипячением 1,4 г циклогександиона-1,4 (III) и 2,9 г  $\text{BrCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$  в 100 мл абс. эфира с 2,4 г Zn-стружки в присутствии нескольких капель р-ра  $\text{CH}_3\text{MgI}$ ; выход IIb, перегоняющегося при  $100-120^\circ/0,01$  мм, 0,2 г. При КГ Ia в спирте над  $\text{PtO}_2$  (2 часа) поглощается 3 моля  $\text{H}_2$  и образуется 4-карбэтоксиметилциклогександиол-1,4, т. кип.  $140^\circ/0,01$  мм, который нагреванием с водно-спирт. NaOH (1 час) превращают в соответствующую к-ту, т. кип.  $140-150^\circ/0,01$  мм. При КГ 4-метил-I (Ib) в  $\text{CH}_3\text{OH}$ , спирте, воде, лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  или тетрагидрофуране над Pd/C, Pd/BaSO<sub>4</sub> или Pd-чернью поглощается 2 моля  $\text{H}_2$  и образуется 4-метил-II (IIb), т. кип.  $130-150^\circ/12$  мм, т. пл.  $36-38^\circ$ , динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл.  $127-129^\circ$  (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Действием эфирного р-ра  $\text{CH}_3\text{MgI}$  на IIb получают 1,4-диметилциклогександиол-1,4, т. пл.  $194^\circ$  (из эф.-петр. эфф.). Для идентификации последний синтезирован из III и  $\text{CH}_3\text{MgI}$ . 2,4,6-триметил-I (Iv) при КГ в условиях, указанных для Ib, поглощается 2 моля  $\text{H}_2$ . К фильтрату реакционного р-ра, полученного после гидрирования 2,3 г Iv, прибавляют 1,6 мл лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 4,5 г реактива Жирара, нагревают 30 мин., выливают на лед, нейтрализуют  $\text{NaHCO}_3$ , извлекают эфиром 0,6 г мезитола, водн. р-р подкисляют и через 2 часа экстрагируют эфиром 2,4,6-триметил-II, выход 1,5 г, т. кип.  $80-90^\circ$  (в вакууме водяного насоса), ДНФГ, т. пл.  $155-160^\circ$  (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Из 2 г 2,4,6-триметил-о-хиноля при КГ над Pd/C получено 1,5 г 2,4,6-триметилциклогексанол-2-она, перегоняющегося при  $60-70^\circ/0,02$  мм, семикарбазон, т. пл.  $230^\circ$  (разл.; из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). При КГ 0,9 г 4-карбэтоксиметил-2,3-бензо-I (Iv) в спирте над Pd/BaSO<sub>4</sub> насыщается одна  $\text{C}=\text{C}$ -связь и образуется 0,6 г 4-окси-4-карбэтоксиметилтетралона-I, перегоняющегося при  $110-140^\circ/0,01$  мм, т. пл.  $75^\circ$  (из эф.-петр. эфф.). Гидролиз последнего спирт. NaOH приводит к соответствующей к-те, перегоняющейся при  $110^\circ/0,01$  мм, т. пл.  $182-184^\circ$  (из эф.-петр. эфф.). Ia ацетируют действием  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  в пиридине (12 час.), ацетат Ia (V), перегнанный при  $100-120^\circ/0,01$  мм, т. пл.  $38^\circ$  (после возгонки) гидрируют в спирте над Pd/BaSO<sub>4</sub>, продукт р-ции гидролизуют спирт. щелочью и получают *n*-НОС<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>COOH, т. пл.  $148^\circ$ . IV



ацетируют, как указано для Ia, и полученный ацетат (IVa), перегоняющий при 120—140°/0,01 мм, гидролизуют аналогично V. Выход этилового эфира 4-оксинафталилуксусной к-ты (VI к-та), перегоняющегося при 110—140°/0,01 мм, 0,5 г (из 0,6 г IVa). Этот эфир гидролизом превращают в VI, т. пл. 200° (после возгонки при 170—180°/0,01 мм). Для идентификации из VI действием  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$  получена 4-метоксинафтилуксусная к-та, т. пл. 145—147°.

Г. Браз  
39585. Удобный метод получения  $\alpha$ -,  $\beta$ -ненасыщенных альдегидов. Ганди, Валиа, Мукхерджи (A convenient route to  $\alpha$ ,  $\beta$ -unsaturated aldehydes. Gandhi R. P., Walia J. S., Mukherji S. M.), J. Indian Chem. Soc., 1957, 34, № 7, 509—514 (англ.).

Описан синтез  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCHO}$  (I),  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCHO}$  (II),  $n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CHCHO}$  (III),  $n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCHO}$  (IV),  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCHO}$  (V) и  $\beta$ -(6-метоксинафтил-2)-акролеина (VI) (см. Seifert, Schinz, Helv. chim. acta, 1951, 34, 728). К 1 г-атому суспензии Na в эфире прибавляют при охлаждении смесь 1 моля ацетофенона и 1,2 моля  $\text{HCOOC}_2\text{H}_5$  (VII) и на следующий день выделяют неочищ.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}=\text{CHON}$  (VIII) с выходом 60%. Смесь 56 г VIII, 84 г  $\text{изо-C}_4\text{H}_9\text{ON}$ , 200 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$  и небольшого кол-ва  $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$  кипятят с отделением воды в приборе Дина-Старка, нейтрализуют  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ , добавляют воду и выделяют  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}=\text{CHOC}_2\text{H}_5$  (IX), выход 73%, т. кип. 150°/6 мм. К суспензии 2,44 г  $\text{LiAlH}_4$  в 200 мл эфира постепенно прибавляют 20 г IX, кипятят 15 мин., добавляют 10 мл воды и обрабатывают 1 час при 0—5° смесью 39,5 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 30 г льда, получают I, выход 75,7%, т. кип. 130°/20 мм; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 251°; семикарбазон (СК), т. пл. 207°. К р-ру  $\text{CH}_3\text{MgI}$  (из 2,48 г Mg) в 120 мл эфира прибавляют при охлаждении 20,4 г IX, выделяют II, выход 55%, т. кип. 130°/12 мм; ДНФГ, т. пл. 231°; СК, т. пл. 198°. Из  $n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{COCH}_3$  и VII (в условиях синтеза VIII) получают  $n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{COCH}=\text{CHON}$ , выход 34%, т. кип. 135°/10 мм, который превращают в  $n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{COCH}=\text{CHOC}_2\text{H}_5$  (X) с выходом 74%, т. кип. 155°/10 мм. X при восстановлении  $\text{LiAlH}_4$  и последующем гидролизе дает III, выход 77%, т. кип. 145°/7 мм; ДНФГ, т. пл. 210° (из этилацетата); СК, т. пл. 196° (из сп.). Действием  $\text{CH}_3\text{MgI}$  на X получают IV, выход 88%, т. кип. 150—152°/10 мм; ДНФГ, т. пл. 224° (из  $\text{CH}_3\text{COON}$ ); СК, т. пл. 194° (из сп.). К эфирному р-ру 9,2 г  $\text{CH}_3\text{C}(\text{OCH}_3)_2\text{CH}=\text{CHON}$  (XI) (см. РЖХим, 1954, 10461) прибавляют эфирный р-р  $\text{CH}_3\text{MgI}$  (из 1,67 г Mg), на следующий день разлагают р-ром  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , отгоняют эфир, остаток нагревают 5 мин. с 120 мл 5%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 10 мл спирта и оставляют на 10 час. при ~20°, получают V, выход 41%, т. кип. 130—135°; ДНФГ, т. пл. 180° (из этилацетата). Из  $\text{CH}_3\text{COCH}=\text{CHON}$  и  $\text{изо-C}_4\text{H}_9\text{ON}$ , в условиях синтеза IX, получают  $\text{CH}_3\text{COCH}=\text{CHOC}_2\text{H}_5$  (XII), выход 25%, т. кип. 102—105°/7 мм. XII обрабатывают  $\text{CH}_3\text{MgI}$  как описано для XI и выделяют V с выходом 59%. Смесь 40 г 6-метокси-2-ацетилнафталина, 18 г VII и 200 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$  прибавляют при охлаждении к суспензии 4,6 г Na в 200 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$ , через 24 часа фильтруют и промывают эфиром, выход Na-соли 90%. К суспензии 40 г соли в 36 г абз.  $\text{CH}_3\text{ON}$  прибавляют р-р 15 г  $\text{HCl}$  (газ) в 28 г  $\text{CH}_3\text{ON}$ , перемешивают 1 час, оставляют на 4 часа при 20°, прибавляют р-р  $\text{KOH}$  в  $\text{CH}_3\text{ON}$  до щел. р-ции, фильтруют и из фильтрата выделяют  $\text{RCOCH}=\text{CHOC}_2\text{H}_5$  (XIII) (R — 6-метоксинафтил-2-), выход 41%, т. кип. 198—200°/7 мм. К суспензии 1,425 г  $\text{LiAlH}_4$  в 150 мл диоксана постепенно приливают р-р 10 г XIII в 50 мл диоксана, кипятят 20 час, обрабатывают, как указано при синтезе I, и выделяют VI, выход 56%, т. кип. 215—220°/5 мм; ДНФГ, т. пл. 228°. П. А.

39586. Восстановление кетенов алюмогидридом лития. I. Дифенилкетен. Мичович, Рогич, Михайлович (Reduction of ketenes with lithium aluminium hydride. I. Diphenylketene. Mićović V. M., Rogić M. M., Mihailović M. L.), Tetrahedron, 1957, 1, № 4, 340—342 (англ.).

Восстановление 0,058 моля дифенилкетена  $\text{LiAlH}_4$  (0,016 моля) в эфире приводит с выходом 93,1% к дифенилацетальдегиду (I), т. кип. 178—180°/12,5 мм; семикарбазон, т. пл. 158—160°; оксим, т. пл. 114°, 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 144—145°. Восстановление, по-видимому, идет через енол I, так как в присутствии  $\text{CH}_3\text{COCl}$  получается енолацетат I, выход 94,7%, т. пл. 58° (из разб. сп.). Дальнейшее восстановление 0,031 моля I  $\text{LiAlH}_4$  (0,009 моля) дает дифенилэтанол, выход 97,5%, т. кип. 178—180°/13 мм, т. пл. 59—61° (из петр. эф.); бензонильное производное, т. пл. 90°.

39587. Об избирательном бромировании фенолкетенов. Розенмунд, Пфрöpfер (Über die Gezielte Bromierung von Phenolketonen. Rosenmund Karl W., Pfröpfker Klaus), Chem. Ber., 1957, 90, № 9, 1922—1928 (нем.).

В отсутствие воды и в присутствии к-ты, в условиях, в которых возможно образование оксониевых соединений, фенолкетены бромруются и в ядро и в цепь. При защите фенольного гидроксильного ацильного остатком в вышеописанных условиях бромирование идет только в цепь. В присутствии в-в, связывающих к-ты или воду, бром вступает только в ядро фенолкетенов. Показано, что кетоны бромруются в виде оксониевых соединений. Для определения относительных кол-в брома в ядре и в цепи определяют общее кол-во Br гидрированием над скелетным Ni-катализатором в  $\text{CH}_3\text{OH}$  с добавкой  $\text{CH}_3\text{COOK}$  и  $\text{KOH}$  и титрованием р-ра  $\text{AgNO}_3$ ; затем определяют кол-во Br, находящегося в боковой цепи, кипячением в  $\text{CH}_3\text{OH}$  с Zn-пылью или с водн. щелочью или при продолжительном стоянии бензольного р-ра с  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ ; разность между первыми и вторыми значениями дает кол-во Br, находящегося в ядре. Для определения кол-ва атомов Br, вступивших в боковую цепь, авторы кипятят образец с р-ром Фелинга; при наличии одного атома Br протекает р-ция  $\text{RCOCH}_2\text{Br} \rightarrow \text{RCHO} + \text{CH}_2\text{O} + \text{HBr}$  и выпадает  $\text{Si}_2\text{O}$ ; в случае дибромированного (в цепь) продукта  $\text{Si}_2\text{O}$  не выделяется. Для введения Br в бензольное ядро смешивают фенолкетон в  $\text{CH}_3\text{COON}$  (можно брать разб.  $\text{CH}_3\text{COON}$ ), содержащей  $\text{CH}_3\text{COONa}$  или  $\text{CH}_3\text{COOK}$  с кол-вом  $\text{Br}_2$ , достаточным для бромирования всех свободных орто- и пара-положений, получают (перечислены фенолкетон, его кол-во в г, кол-во  $\text{CH}_3\text{COON}$  в мл, кол-во  $\text{CH}_3\text{COOK}$  в г, кол-во  $\text{Br}_2$  в г, полученное в-во, его выход в %, т. пл. в °C): 2-НОС $_6\text{H}_4\text{COCH}_3$ , 3,5, 50, 7,8, 2-НО-3,5-Br $_2$ -C $_6\text{H}_3\text{COCH}_3$ , 55, 108—109; 4-НОС $_6\text{H}_4\text{COCH}_3$ , 3,5, 90, 15,8, 3,5-Br $_2$ -4-НОС $_6\text{H}_3\text{COCH}_3$ , 80, 181 (из бzl.); 4-НОС $_6\text{H}_4\text{COC}_2\text{H}_5$ , аналогично 3,5-Br $_2$ -4-НОС $_6\text{H}_3\text{COC}_2\text{H}_5$ , 80, 114 (из разб.  $\text{CH}_3\text{COON}$ ); 4-НОС $_6\text{H}_4\text{COC}_2\text{H}_5$ , 5, 50, 20, 11, 3-Br-4-НОС $_6\text{H}_3\text{COC}_2\text{H}_5$ , 70, 84—85 (из сп.); 4-НОС $_6\text{H}_4\text{COC}_2\text{H}_5$ , аналогично 3-Br-4-НОС $_6\text{H}_3\text{COC}_2\text{H}_5$ , 75, 101. Для бромирования в боковую цепь к р-ру О-ацилированного фенолкетона в  $\text{CHCl}_3$  прибавляют немного  $\text{Br}_2$  и нагревают часть этой смеси до обесцвечивания, смешивают с основной порцией р-ра фенолкетона в  $\text{CHCl}_3$  и прибавляют остальную  $\text{Br}_2$ ; таким образом, из 3 г 4-НОС $_6\text{H}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$  и 3 г  $\text{Br}_2$  в 30 мл  $\text{CHCl}_3$  получают 4-НОС $_6\text{H}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ , выход 77%, т. пл. 67° (из разб.  $\text{CH}_3\text{ON}$ ); аналогично из 5 г 4-НОС $_6\text{H}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$  получают 4-НОС $_6\text{H}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ , выход 75%, т. пл. 52—53°. Введение Br и в боковую цепь и в ядро фенолкетона осуществляют прямым бромированием в лед.  $\text{CH}_3\text{COON}$  или  $\text{CHCl}_3$ ; в зависимости от кол-ва используемого  $\text{Br}_2$  можно полу-

чить продукты различной степени бромирования; получают (перечислены исходное в-во, его кол-во в г, р-ритель, его кол-во в мл, кол-во  $\text{Br}_2$  в г, условия р-ции, полученное в-во, его выход в %, т. пл. в °C): 2- $\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{-COCH}_3$ , 13,6,  $\text{CHCl}_3$ , —, 48, оставляют на ~12 час. 2- $\text{HO-5-Br-C}_6\text{H}_3\text{COCH}_2\text{Br}$ , 58 г, 103—104 (из сп.); 2- $\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{COCH}_3$ , 3, 4, лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 30, 16, 1 час. при 100°; 2- $\text{HO-3-5-Br}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{COCH}_2\text{Br}$ , 7 г, 120—121 (из сп.); 2- $\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{COCH}_3$ , 2, 5, лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 75, 3, 1 час. при 100°; 3- $\text{Br-4-HO-C}_6\text{H}_3\text{COCH}_2\text{Br}$ , 2 г, 143 (из разб.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ); 4- $\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{COCH}_3$ , 3, 5,  $\text{CHCl}_3$ , —, 13, 1 час. при 20°. 3- $\text{Br-4-HO-C}_6\text{H}_3\text{COCH}_2\text{Br}$ , 65, 139 (из разб.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ); 4- $\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{-COCH}_3$ , 3, 5, лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 30, 16, 1 час. при 100°, 3, 5- $\text{Br}_2\text{-4-HO-C}_6\text{H}_2\text{COCH}_2\text{Br}$ , 60, 100, затем 105—106 (из разб.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) (это же в-во получено при бромировании 3, 5- $\text{Br}_2\text{-4-HO-C}_6\text{H}_3\text{COCH}_3$ ); 3, 5- $\text{Br}_2\text{-4-HO-C}_6\text{H}_2\text{COCH}_3$ , 1,  $\text{CHCl}_3$ , —, 0,5, —, 3, 5- $\text{Br}_2\text{-4-HO-C}_6\text{H}_2\text{COCH}_2\text{Br}$ , 1 г, 137 (из разб.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ); 4- $\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{COCH}_3$ , 3, лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 40, 13, —, 3, 5- $\text{Br}_2\text{-4-HO-C}_6\text{H}_2\text{COCH}_2\text{Br}$ , 65, 79 (из разб.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ); 3, 5- $\text{Br}_2\text{-4-HO-C}_6\text{H}_2\text{COCH}_2\text{Br}$ , 0,7,  $\text{CHCl}_3$ , 20, 0,4, 1 час. при 100°, 3, 5- $\text{Br}_2\text{-4-HO-C}_6\text{H}_2\text{COCH}_2\text{Br}$ , 0,6 г, 162—163 (из 50%-ного  $\text{CH}_3\text{OH}$ ); 4- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{COCH}_3$ , 5,  $\text{CHCl}_3$ , 30, 18, —, 3- $\text{Br-4-HO-C}_6\text{H}_3\text{COCH}_2\text{Br}$ , 7, 102 (из сп.); 4- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{COCH}_3$ , 5, 5,  $\text{CHCl}_3$ , 30, 18, —, 3- $\text{Br-4-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_3\text{COCH}_2\text{Br}$ , 50, 103 (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ); этот же продукт получают с выходом 55% при бромировании в лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

Г. Швехгеймер

39588. Новый избирательный метод окисления. Корнблум, Пауэрс, Андерсон, Джонс, Ларсон, Леванд, Уивер (A new and selective method of oxidation. Kornblum Nathan, Powers Jack W., Anderson George J. Jones Willard J., Larson Harold O., Levand Oscar, Weaver William M.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 24, 6562 (англ.)

Соединения, содержащие группу  $>\text{CHBr}$  при растворении в диметилсульфоксиде (ДМС), окисляются в карбонильные соединения. 15,98 г  $n\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{COCH}_2\text{Br}$  растворяют в 100 мл ДМС и через 9 час. выливают в ледяную воду. Получают  $n\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{COCHO}$  (I) 0,5  $\text{H}_2\text{O}$ , выход 84%, т. пл. 123—124° (из  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4\text{H}_2\text{N}$ ); полуацеталь I, т. пл. 62—63°; бис-семикарбазон I, т. пл. 253—254°. Аналогично получают следующие соединения (в скобках указан выход в %):  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCHO}$  (71),  $n\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{COCHO}$  (69),  $n\text{-C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{COCHO}$  (85),  $n\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{COCHO}$  (72),  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCOC}_6\text{H}_5$  (95) (45°, 44 часа),  $n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO}$  (48) (в  $\text{CH}_3\text{CN}$  при повышенной т-ре).

В. Великов

39589. Полиморфизм  $n,n'$ -дибромдифенилметана. Икеда (Ikeda Ken'go), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 9, 1281—1284 (японск.)

По способу Виланда (Ber., 1904, 37, 1148) из  $\text{cis-}n,n'$ -дибромхалкона через дибромид с т. пл. 150° получен  $n,n'$ -дибромдифенилметан (I) с т. пл. 183° (Ia) и с т. пл. 194° (Ib) и метиловый эфир енольной формы I (II), т. пл. 132°. Также из  $\text{trans-}n,n'$ -дибромхалкона через дибромид с т. пл. 172° получены Ia, II и I с т. пл. 167° (Iv). Ia и Iv превращаются при длительном стоянии в Ib, а при действии диазометана дают II с т. пл. 109° (IIa). На основании сравнения УФ-спектров II и Ia со спектрами  $\text{cis-}$  и  $\text{trans-}n,n'$ -дибромхалконов II придана конфигурация  $\text{cis-}$ , а Ia конфигурация  $\text{trans-}$ . УФ-спектры Ia, Ib и Iv в диксане и  $\text{CHCl}_3$  различаются между собой; на основании рентгенограмм и ИК-спектров кристаллов Ia, Ib и Iv являются индивидуальными в-вами, на основании ИК-спектров в  $\text{CHCl}_3$  Ia, Ib и Iv полностью енолизуются, причем имеют водородную связь (отсутствие частоты CO в ИК-спектре). На основании полученных данных изомеры Ia, Ib и Iv не являются полиморфами, а различаются строением молекулы.

Л. Яновская

39590. Реакция кетонов с перекисями в щелочном растворе. Хаус, Уоссон (The reaction of ketones with peroxides in alkaline solution. House Herbert O., Wasson Richard L.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 10, 1157—1160 (англ.)

Окисление 2-метил-3-фенилциклопентен-2-она (I) щел.  $\text{H}_2\text{O}_2$  в водно-метанольном р-ре (4 часа при 20—25°) вместо ожидаемой окиси I приводит к  $\beta$ -оксипропиофенону (II) (выход 58%, т. пл. 22—24°), который идентифицирован переводением в 1,3-дифенил-2-пирозолил (III) (выход 70%, т. пл. 151—151,5° из сп.), образующийся при взаимодействии II с солянокислым  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2$  в присутствии  $\text{CH}_3\text{COONa}$ . Аналогичное окисление бутирофенона (IV) при ~20° протекает очень медленно и приводит лишь к незначительным кол-вам  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  (через 118 час. образуется всего 5,8%  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ ), в кипящем  $\text{CH}_3\text{OH}$  окисление идет быстрее (через 2 часа образуется 11,1%  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ ), а без щелочи окисление почти не идет (выход  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  через 116 час. всего 0,3%). Окисление IV с помощью  $\text{CH}_3\text{COONa}$  в  $\text{CH}_3\text{OH}$  при ~20° протекает быстрее, чем в случае щел.  $\text{H}_2\text{O}_2$  (через 22 часа образуется 7,2%  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ ). При окислении IV всегда образуются незначительные кол-ва  $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{OH}$ , но ни в одном случае не была выделена масляная к-та. С помощью щел.  $\text{H}_2\text{O}_2$  в кипящем  $\text{CH}_3\text{OH}$  приведено также окисление некоторых алифатич. кетонов. Пентанон-2 образует при этом 6,1%  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 1,6%  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$  и 0,5%  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ ; октанон-2 образует 12%  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 1,6%  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ , 1,2%  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$  и 8,8%  $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{OH}$ ; 2-метилгексанон-3 дает 5,4%  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH}$  и 1,9%  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ . Кроме к-т, во всех случаях образуются ожидаемые спирты, однако выделить их из-за малых кол-в не удалось (за исключением  $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{OH}$ ). На основании полученных результатов авторы делают вывод, что окисление кетонов щел.  $\text{H}_2\text{O}_2$  по механизму и направлению р-ции отличается от окисления кетонов надкислотами. Исходный I получен по описанному методу (Koebner A., Robinson R., J. Chem. Soc., 1941, 566), т. кип. 90—91°/0,6 мм, т. пл. 49—50°; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 232—232,5°. Заведомый образец III получен с выходом 75% кипячением (30 мин.) солянокислых  $\beta$ -диметиламинопропиофенона и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2$  с 10%-ным водн. NaOH в спирте и  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Приведены ИК- и УФ-спектры I и II.

Л. Хейфиц

39591. О получении хлоранила из фенола. Мюллер, Линде (Zur Darstellung des Chloranils aus Phenol. Müller Heinz, Linde Helmut), J. prakt. Chem., 1957, 5, № 1—2, 77—82 (нем.)

На основании аналитич. данных, а также опытов по хлорированию предполагаемых промежуточных продуктов, образующихся при получении хлоранила (I) путем хлорирования  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  в 20%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (РЖХим, 1957, 26758), установлено, что образование I протекает через 2,4,6-трихлорфенол, 2,4,4,6-тетрахлорциклогексадиен-2,5-он-1 и 2,6-дихлорбензохинон. 2,3,4,4,5,6-гексахлорциклогексадиен-2,5-он-1 и пентахлорфенол не являются промежуточными продуктами синтеза I. Приводится методика анализа I. Ю. Волькенштейн

39592. Восстановление трикетонов гидросульфитом натрия. Далева, Данчев (Редуциране на трикетони с натриев хидросулфит. Далева Д., Данчев Д.), Научни тр. Висш. мед. ин-т «В. Червенков». Фармацевт. фак., 1954 (1956), 1, № 2, 25—31 (болг.)

o-Бензоилбензил восстанавливается  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  в кипящем водн. ацетоне в бесцветное в-во, выход 88%, т. пл. 160—175 (разл.; из бзл.), имеющее 2 атома активного Н и превращающееся при нагревании > т-ры плавления в окрашенный продукт, из которого выделены 2 соединения, т. пл. 159—162° и 181—183°. В аналогичных условиях  $n$ -толуил-,  $\alpha$ -нафтоил- и цик-



логексоилбензилы восстанавливаются в в-ва, т. пл. 178—182° (из бзл.), 185—212° (из бзл.) и 173—183° (из бзл.) соответственно. Л. Щукина

**39593. Синтез  $\beta$ -(3,4-метилендиоксифенил)-троповой кислоты и ее производных. О химизме реакции Перкина. Александер, Бартел** (*Synthesis of  $\beta$ -(3,4-methylenedioxyphenyl) tropic acid and its derivatives. A contribution to the chemistry of the Perkin reaction. Alexander B. H., Barthel W. F.*), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 12, 1647—1649 (англ.)

Взаимодействием  $C_6H_5CH(MgCl)COOMgCl$  (Ivanov D., Spassov S., Bull. soc. chim. France, 1931, 49, 19; Blicke и др., J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 253) с пипероналем (I) в  $C_6H_6$  синтезирована с 65%-ным выходом  $\beta$ -(3,4-метилендиоксифенил)-троповая к-та (II), т. пл. 169° (разл.; из 50%-ного сп.), дегидратирующаяся при нагревании (1 час, 100°) с  $(CH_3CO)_2O$  и  $CH_3COONa$  в  $\beta$ -(3,4-метилендиоксифенил)-атроповую к-ту (III), выход 97%, т. пл. 232—235° (из сп.), полученную иначе из I и  $C_6H_5CH_2COONa$  в присутствии  $(CH_3CO)_2O$ ,  $K_2CO_3$  и пиридина по Калнину (Kalinin, Helv. chim. Acta, 1928, 11, 977). Этот синтез является еще одним подтверждением «альдольного» механизма р-ции Перкина. При кипячении II 4 часа с 3%-ным р-ром HCl в  $CH_3OH$  или  $C_2H_5OH$  образуется метиловый, выход 83%, т. пл. 110—111° (из сп.), или этиловый, выход 56%, т. пл. 100—102° (из сп.), эфиры III. Кипячением 18 час. Ag-соли II с избытком  $CH_3I$  в эфире и последующим ацилированием ( $CH_3COCl$  или  $C_2H_5COCl$ ) продукта в присутствии пиридина синтезированы ацетат, выход 54%, т. пл. 122—123° (из сп.), и пропionate, выход 56%, т. пл. 82—83° (из сп.), метилового эфира II; аналогично получен ацетат этилового эфира II, выход 36%, т. пл. 108—110° (из сп.). Л. Щукина

**39594. Синтез некоторых  $n,n'$ -полиметилендибензойных кислот. Жонен, Бер** (*Synthèse de quelques acides  $p,p'$ -polyméthylène-dibenzoïques. Jaunin R., Baer T.*), Helv. chim. acta, 1957, 40, № 7, 2245—2248 (франц.; рез. англ.)

Синтезированы  $n,n'$ -полиметилендибензойные к-ты  $n$ -HOOC $C_6H_4$ ( $CH_2$ ) $n$ - $C_6H_4$ COOH- $n$  (Ia—г, где  $a$   $n$  = 6, 6  $n$  = 8, в  $n$  = 9, в  $n$  = 10) следующим путем: из ClOC( $CH_2$ ) $n$ -2COCl с избытком  $C_6H_5Br$  в присутствии  $AlCl_3$  при 40° получены  $n$ -Br $C_6H_4$ CO( $CH_2$ ) $n$ -2CO $C_6H_4$ Br- $n$  [указаны  $n$ , выход в % и т. пл. в °C, из HCON( $CH_3$ )<sub>2</sub> (II)]: 6, 83, 172—173; 8, 80, 151—151,5; 9, 82, 131—131,5; 10, 91, 145—146, восстановленные (Huang-Minlon, J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 2487) в  $n$ -Br $C_6H_4$ ( $CH_2$ ) $n$ - $C_6H_4$ Br- $n$  (III) [указаны  $n$ , выход в % и т. пл. в °C (из сп.)]: 6, 92, 64—64,5; 8, 95, 66—67; 9, 83, 31—31,5; 10, 89, 41—42. Последние взаимодействием с  $C_6H_5Li$  и последующей р-цией с  $CO_2$  превращены в Ia—г. К кипящей смеси 50 мл петр. эфира и 0,7 г Li приливают по каплям в атмосфере  $N_2$  0,43 моля  $C_4H_9Cl$  в 50 мл петр. эфира, кипятят 2 часа, фильтруют, смешивают с III, выдерживают при ~20° 30 мин., кипятят 15 мин. и отгоняют р-ритель, остаток смешивают с избытком твердого  $CO_2$  и эфира, испаряют  $CO_2$  при 20°, подкисляют и получают [указаны в-во, выход в %, т. пл. в °C (из  $CH_3COOH$ ) и т. пл. в °C (из II) соответствующего анида]: Ia, 88, 301—302, 248—248,5; Ib, 67, 253—254, 248—248,5; Ic, 85, 226—228, 196—197; Id, 78, 266—268, 219—219,5. Д. Витковский

**39595. О гетероцепных полиэфирах. Сообщение 6. Полиэфиры дифенилметан-3,3'-дикарбоновой, дифенилметан-4,4'-дикарбоновой и дифенилкетон-4,4'-дикарбоновой кислот. Коршак В. В., Виноградова С. В., Беляков В. М.**, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, № 8, 998—1000

Синтезированы полиэфиры дифенилметандикарбоновой-4,4' (I) и -дикарбоновой-3,3' (II) к-т и дифенилкетондикарбоновой-4,4' к-ты (III) с этилен-(а), тримети-

лен-(б), тетраметиле-(в), пентаметиле-(г), гексаметилен-(д), декаметилен-(е), пропилен-(ж), диэтилен-(з) или триэтилен-(и)-гликолями, бутандиолом-1,3 (к) или эйкозандиолом-1,20 (л) и обсуждено влияние строения на свойства синтезированных в-в. Приводятся т-ры образования нити (ТОН) и т. пл. в °C: Ia, 219—221, 219—221; Ib, 201—207, 214—216; Ic, 115—120, 130—135; Id, 80—82, 90—92; Ie, 92—94, 95—97; If, 83—84, 89—92; Ig, 54—56, 60—65; Ih, 97—103, 100—102; IIa, 176—178, 181—184; IIb, 66—68, 94—102; IIc, 129—131, 130—131; IIe, 98—100, 101—104; IIg, 110—111, 130—140; IIk, 80—85, 108—114; IIl, 100—101, 119—122; и ТОН Ig, 37—38; Ia, 80—85; II, 60—62; IIa, 318—320; IIb, 168—175; IIa, 100—105; IIb, 73—77; IIc, 43—44; IIg, 51—54; IIд, 52—56; IIe, 52—54; IIж, 65—66; IIз, 58—63; IIи, 46—50; IIк, 38—41; IIл, 65—70. Сообщение 5 см. РЖХим, 1958, 38509.

Л. Щукина

**39596. О гетероцепных полиэфирах. Сообщение 7. Полиэфиры  $n$ -фенилендиуксусной, *цис*- и *транс*-гексагидротерефталевых кислот. Коршак В. В., Виноградова С. В., Беляков В. М.**, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, № 8, 1000—1001

Получены полиэфиры поликонденсацией  $n$ -фенилендиуксусной (I) и *цис*-(II) и *транс*-(III)-гексагидротерефталевых к-т с этилен-(а), триметилен-(б), тетраметилен-(в), пентаметилен-(г), гексаметилен-(д), декаметилен-(е), пропилен-(ж), диэтилен-(з) или триэтилен-(и)-гликолями, бутандиолом-1,3 (к) или эйкозандиолом-1,20 (л); обсуждено влияние строения эти в-в на их свойства. Приводятся исходные компоненты и т-ры образования нити (ТОН) в °C и т. пл. в °C: полиэфира: I, IIa, 90—92, 92—94; I, б, 50—55; 54—56; I, в, 65—70, 78—80; I, г, 33—34, 33—36; I, д, 55—58, 65—67; I, е, 67—69, 66—69; I, ж, 39—41, 39—41; II, а, 87—94, 92—97; II, б, 64—69, 67—71; II, в, 78—81, 78—80; II, д, 94—96, 94—96; III, в, 130—135, 133—137; III, д, 102—104, 105—107; III, е, 94—97, 95—97; III, ж, 47—50, 66—68; III, з, 100—105, 102—105; приведены исходные в-ва и ТОН полиэфира в °C: I, з, 4—8; I, и, —4—0; I, к, 0—2; II, а, от —6 до —4; II, г, от —9 до —7; II, з, от —15 до —13; II, и, от —26 до —24; III, а, 64—67; III, б, 107—110; III, г, 40—45; III, з, 25—30; III, и, от —9 до —6; III, к, 18—23. Л. Щукина

**39597. Получение и реакции некоторых араликианоуксусных эфиров. Гарднер, Брандон** (*Preparation and reactions of some aralkyl cyanoacetic esters. Gardner Pete D., Brandon Richard L.*), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 12, 1704—1706 (англ.)

С целью синтеза встречающихся в природе в-в с циклич. структурой, содержащих  $CH_3CONH$ -группы, получены промежуточные  $RCH_2CH(NHCOCH_3)COOH$  (I) (здесь и далее  $R = C_6H_5CH_2CH_2$ ) и ряд родственных соединений. Конденсация  $RCHO$  (II) с  $NCSCH_3COOC_2H_5$  (III) по р-ции Кновенагеля (Scheiber I., Meisel F., Ber., 1915, 48, 257) в присутствии  $HNC_6H_5$  (IV) приводит к  $RCH=C(CN)COOC_2H_5$  (V); гидрированием V переходят в  $RCH_2CH(CN)COOC_2H_5$  (VI); гидролиз VI до  $RCH_2CH(CONH_2)COOC_2H_5$  (VII) осуществляют при помощи полифосфорной к-ты (ПФК); из VII по р-ции Гофмана получают  $RCH_2CH(NH_2)COOC_2H_5$  (VIII). VIII получают также конденсацией  $RCH_2CH_2$  (IX) с  $H_2NCOCH_2COOC_2H_5$  (X). Аналогично, исходя из 4-НОС $C_6H_4$ CHO (XI), синтезируют 4-НОС $C_6H_4$ CH<sub>2</sub>CH(CN)COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (XII); перевод XII в 4-НОС $C_6H_4$ CH<sub>2</sub>CH(CONH<sub>2</sub>)COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (XIII) осуществляют через хлоргидрат иминоэфира; применение ПФК для такого перевода XII или его ацетата в XIII оказалось безуспешным. Превращение XIII в аминокислоту по Гофману не приводит к цели. К 0,25 моля II и 0,25 моля III в 75 мл абс. диоксана при 0° прибавляют 0,85 г IV, через 5 час. (~20°) разбавляют эфиром, из промытого раб-

НСI эфирного р-ра выделяют V, выход 35%, т. кип. 172—174°/3 мм (разл.). При проведении р-ции 8 час. выход V 53%. 0,065 моля I в диоксане гидрируют над 5%-ным Pd/C при 1 ат, выделяют 74% VI, т. кип. 139—141°/0,5 мм. 0,045 моля VI и 100 г ПФК нагревают 45 мин. при 75°, разлагают водой со льдом, получают VII, выход 47%, т. пл. 114° (из этилацетата + петр. эф.); проведение р-ции при 100° 2 часа повышает выход VII до 83%. К 0,05 моля X в 10 мл абс. спирта прибавляют 0,05 г атома Na в 20 мл спирта и 0,05 моля IX в 10 мл спирта, размешивают 1,5 часа при ~20°, прибавляют 0,05 моля  $\text{CH}_3\text{COOH}$  в 150 мл эфира, эфирный р-р промывают водой, выделяют 19% VII. Гидролизом VII (KOH в  $\text{CH}_3\text{OH}$ , 2 часа, ~20°) получают  $\text{RCH}_2\text{CH}(\text{CONH}_2)\text{COOH}$  (XIV), выход 48%, т. пл. 129—131° (разл.). 0,022 моля XIV прибавляют при т-ре -10° к р-ру 1,8 мл  $\text{Hg}_2$  и 10 г KOH в 100 мл воды, размешивают ~50 мин., нагревают до кипения, кипятят 10 мин., охлаждают до 0°, прибавляют разб. HCl до pH 7, выход VIII 73%, т. пл. 208—212° (разл.). Ацетилированием 0,03 моля VIII [10 мл  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ , 3 капли  $\text{NCSH}_5$ , ~100°, 15 мин.] получают 42% I, т. пл. 144—146° (из этилацетата + циклогексан). К 0,2 моля XI, 0,2 моля III, 1,2 г  $\text{CH}_3\text{COOH}$  в 80 мл диоксана прибавляют 0,84 г IV, гидрируют при 1 ат над 1 г 5%-ного Pd/C, получают 39 г XII. 39 г неочищ. XII в 9 г спирта насыщают HCl-газом (40—45°, 1,25 часа), оставляют при ~20° на 30 мин., подогревают для удаления газа, прибавляют эфир, получают XIII, выход 35%, т. пл. 127—129° (из бzl.).

B. Скородумов

39598. Изучение перегруппировки Вагнера-Меервейна. Часть II. Анет, Бейвин (Studies in the Wagner-Meerwein rearrangement. Part II. Anet F. A. L., Bavin P. M. G.), Canad. J. Chem., 1957, 35, № 10, 1084—1087 (англ.).

9-ксантилметанол, т. пл. 68° (из эф. пентана), синтезированный восстановлением ксантенкарбоновой-9 к-ты (I)  $\text{LiAlH}_4$  при дегидратации (10 мин.)  $\text{P}_2\text{O}_5$  в кипящем ксилоле превращается в дибенз-[b,f]-оксепин (II), т. пл. 109—110° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Метилловый эфир (т. пл. 95—96° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ )) 9-метилксантенкарбоновой-9 к-ты (III), т. пл. 204—206° (из гептана) (полученный из метилового эфира I и  $\text{CH}_3\text{J}$  в присутствии  $\text{NH}_2\text{Na}$  в смеси эфира с жидким  $\text{NH}_3$ ), восстанавливается  $\text{LiAlH}_4$  в 9-оксиметил-9-метилксантен, выход 94%, т. пл. 77—78° (из гексана); тозилат, т. пл. 154° (разл.; из бzl.-гексан), при 5-минутном кипячении с  $\text{HCOOH}$  также изомеризуется в 10-метилдибенз-[b,f]-оксепин (IV), т. пл. 57—58,5° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), окисляющийся р-ром  $\text{KMnO}_4$  в 2,2'-дикарбоксидифениловый эфир. Аналогичную перегруппировку в 2-фторфенантрен, выход 64%; 1,3,5-трибензолат, т. пл. 132° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), претерпевает 2-фтор-9-оксиметилфлуорен (V), т. пл. 94° (из гептана), при нагревании при 160° с полифосфорной к-той, а тозилат 2,2-дифенилпропанола (VI), т. пл. 74° (из бzl.-гексана) при нагревании с  $\text{HCOOH}$  превращается в транс- $\alpha$ -метилстильбен, выход 77%, т. пл. 81—82° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ); при нагревании же 9-этилксантилдрола с  $\text{HCOOH}$  образуется некристаллизующееся в-во, окисляемое  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  в ксантон и являющееся, вероятно, 9-этилдиксантеном. V синтезирован формилированием 2-фторфлуорена; тринитробензолат, т. пл. 95° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Исходная в получении VI 1,1-дифенилпропионовая к-та, т. пл. 172—174° (из бzl.-гексана), получена из метилового эфира дифенилуксусной к-ты,  $\text{CH}_3\text{J}$  и  $\text{NH}_2\text{Na}$  в смеси эфир- $\text{NH}_3$ . Приведены кривые УФ-спектров II, III и IV. Часть I см. РЖХим, 1957, 30591. Л. Шуклина

39599. Исследование производных маленинового ангидрида и их использование. V. Реакция ароматических углеводородов с малениновым ангидридом и свойства диалкиловых эфиров образующихся про-

изводных. Мацуда, Ямаути, Мацуи (Matsuda Sumio, Yamauchi Takeo, Matsui Kosuke), Kōrō kagaku dзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 8, 1025—1029 (японск.).

В продолжение прошлой работы (РЖХим, 1957, 19121) изучена р-ция маленинового ангидрида (I) с рядом ароматич. углеводородов. В оптим. условиях (330—340°, 20 мин.) из 200 г м-ксилола и 30 г I получен ангидрид м-метилбензилянтарной к-ты (II), выход 57,5%, т. пл. 84—85° (из бzl.). При кипячении 115 г II с 1 л воды образуется 95 г м-метилбензилянтарной к-ты (III), т. пл. 119—120°. Из фильтрата после отделения II разгонкой выделены дальнейшие продукты конденсации: 3 г кристаллич. продукта с т. кип. до 177°/4 мм и 11 г продукта с т. кип. 177°/4 мм. Аналогично вышеописанному получены (даны исходный углеводород, т-ра р-ции в °C, время р-ции в мин., ангидрид, выход в %, т. пл. в °C (из бzl.), т. пл. в °C к-ты): п-ксилол, 340, 20, ангидрид п-метилбензилянтарной к-ты (IV к-та), 75, 86—87, 116—117; кумол, 330, 40, ангидрид  $\alpha,\alpha$ -диметилбензилянтарной к-ты (V; VI к-та), 52,4, —, (90 г из 200 г кумола), 145—146 (наряду с V выделено 34 г продукта с т. кип. 160—168°/3 мм, при гидролизе образующего в-во с т. пл. 152—155°; из продуктов гидролиза V помимо VI выделено в-во, образующее метиловый эфир с т. кип. 167°/3 мм); п-цимол, 320, 40, ангидрид  $\alpha,\alpha,\alpha$ -триметилбензилянтарной к-ты (VII к-та), 76,7, —, т. кип. 181—187°/3 мм (получено также в-во с т. кип. 181°/3 мм, после гидролиза дает в-во с т. пл. 158—161°); трет-бутилтолуол, 330, 20, ангидрид п-трет-бутилбензилянтарной к-ты (VIII к-та), 30,6, —, т. кип. 170—178°/3 мм, 203—205. Этерификацией всех полученных бензилянтарных к-т посредством спиртов в присутствии п-толуолсульфокислоты приготовлен ряд диалкиловых эфиров (даны эфир, т. кип. в °C/мм,  $n_D^{20}$ ,  $d_4^{20}$ ): диметиловый эфир III, 141—142/3, 1,4984, 1,106; диэтиловый эфир III, 150—151/3, 1,4901, 1,057; ди-н-пропиловый эфир III, 169—171/3, 1,4864, 1,041; диизопропиловый эфир III, 155—157/3, 1,4822, 1,032; ди-н-бутиловый эфир III, 184—187/3, 1,4837, 1,013; диизоамиловый эфир III, 188—192/3, 1,4808, 1,002; ди-н-октиловый эфир III, 240—243/3, 1,4790, 0,971; ди-2-этилгексильный эфир III, 210—217/3, 1,4801, 0,973; диметиловый эфир IV, 140—142/3, 1,4984, 1,105; диэтиловый эфир IV, 149/3, 1,4900, 1,056; ди-н-пропиловый эфир IV, 165—167/3, 1,4857, 1,040; диизопропиловый эфир IV, 152—153/3, 1,4819, 1,023; ди-н-бутиловый эфир IV, 186/3,5, 1,4835, 1,021; диизоамиловый эфир IV, 187—188/3, 1,4805, 0,999; ди-н-октиловый эфир IV, 225—235/3, 1,4791, 0,965; ди-2-этилгексильный эфир IV, 217—219/3, 1,4800, 0,971; диметиловый эфир VI, 136—137/3, 1,5032, 1,115; ди-н-пропиловый эфир VI, 166/3, 1,4919, 1,049; ди-н-бутиловый эфир VI, 181—183/3, 1,4895, 1,023; ди-н-октиловый эфир VI, 230—238/3, 1,4819, 0,977; ди-2-этилгексильный эфир VI, 221—222/3, 1,4849, 0,962; диметиловый эфир VII, 144—147/3, 1,5010, 1,072; диэтиловый эфир VII, 159—161/3, 1,4901, 1,032; ди-н-пропиловый эфир VII, 174—175/3, 1,4900, 1,049; диизопропиловый эфир VII, 168—169/3, 1,4892, 1,016; ди-н-бутиловый эфир VII, 177—178/3, 1,4895, 1,012; диизоамиловый эфир VII, 198—199/3, 1,4845, 1,007; ди-н-октиловый эфир VII, 230—241/3, 1,4831, 0,967; ди-2-этилгексильный эфир VII, 222/3, 1,4831, 0,971; диметиловый эфир VIII, 152—154/3, 1,4960, 1,063; диэтиловый эфир VIII, 158—170/3, 1,4892, 1,032; ди-н-пропиловый эфир VIII, 174—183/3, 1,4859, 1,011; диизопропиловый эфир VIII, 170—172/3, 1,4825, 1,004; ди-н-бутиловый эфир VIII, 200—202/4,5, 1,4867, 1,001; диизоамиловый эфир VIII, 194—195/3, 1,4816, 0,985; ди-2-этилгексильный эфир VIII, 235—239/3, 1,4822, 0,966. Аналогичным путем из смеси ксилолов приготовлена смесь III и IV и из нее получены диме-



тиловый, диэтиловый, ди-*n*-пропиловый, диизопропиловый, ди-*n*-бутиловый, диизоамиловый, ди-*n*-октиловый и ди-2-этилгексильный эфиры. Строение III, IV, VI, диметилового эфира VII, VIII подтверждено ИК-спектрами. Определена вязкость всех приготовленных эфиров при 100 и 200° F, коэф. вязкости по Дину — Дэвису и Гардиману — Ниссану и точка текучести. Л. Яновская

**39600. Синтез цианодифениловых эфиров и реакция расщепления их металлическим натрием в жидком аммиаке.** Томита, Сато (Tomita Masao, Sato Yoshiro), Якугаку дзасси, J. Pharm. Soc. Japan, 1957, 77, № 9, 1024—1026 (японск.; рез. англ.).

Реакцией Ульмана из  $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{COCN}$  и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OK}$  получают 2-(I), 3-(II) и 4- $\text{CNC}_6\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_5$  (III). Исследовано действие Na в жидком  $\text{NH}_3$  на I—III. В случае I или III главными продуктами расщепления являются  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$  и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  (IV), наряду со следами  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{NH}$ . II главным образом превращается в 3- $\text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}(=\text{NH})\text{NH}_2$  с небольшим кол-вом IV. Это показывает, что эфирная связь в II значительно более прочна, чем в I и III. В. Скородумов

**39601. Каталитическое влияние третичных аминов на этерификацию с выделением хлористого натрия.** Ямасита, Симамура (Yamashita Yuya, Shimamura Tsuneo), Kōrō кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 4, 423—426 (японск.).

Подробно исследована р-ция  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$  (I) с  $\text{CH}_3\text{COONa}$  (II). В отсутствие катализаторов максим. выход (41,5%) бензилацетата (III) получен при нагревании (120°, 1 час) эквимольных кол-в I и II в 45 мл  $\text{CH}_3\text{COOH} + 5$  мл воды; без р-рителей или в ксилоле в тех же условиях получен III с выходом 0,4—1%. Добавка 0,1 г пиридина (IV) к смеси 0,2 моля I и 0,4 моля II повышает выход III до 19,7% (в случае продажного II) или до 48,4% (в случае использования плавленного II), максим. выход III (94%) получен при использовании плавленного II и добавке 0,25 г IV; введение воды в реакционную смесь снижает выходы III пропорционально добавленному кол-ву воды. При проведении р-ции между эквимольными кол-вами I и II (по 0,1 молю) в ксилоле (120°, 1 час) добавки IV вплоть до 0,79 г мало увеличивают выход II (максим. выход 17,3%), введение воды и в этом случае уничтожает каталитич. действие (КД) IV; добавки небольшого кол-ва  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (0,6 г) усиливают КД IV и выход III повышается до 41,4%; при использовании больших кол-в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  выход III вновь снижается. КД IV усиливается также от добавок бензойной к-ты (максим. выход III 47,2% при добавке 4,07 г), спирта (максим. выход III 18% при добавке 1,5 г), и в особенности NaJ (максим. выход III 60,2%). Трибензиламин и дибутилсульфид не оказывают КД на этерификацию; слабое КД имеет диметиланилин (выход III 0,8%), дициандиамид (1,3% III), хинолин (1,4% III), диэтиламин (1,5% III), мочевины 3,4% III), морфолин (9,9% III); среднее КД оказывают пиперидин, бензимидазол, триэтиламин, тиомочевина, гексаметиленотетрамин и триметиламин (выходы III от 12,9 до 17,4%), заметное КД имеют триэтилоламин и трифенилфосфин (выход III составляет 25,9 или 34%), максим. КД имеет триэтиларсин (выход III 61,4%). Добавка IV оказывает слабое КД на р-цию между *n*-дихлорбензолом с плавленным II (максим. выход продукта р-ции 1,17 против 0,09% без катализатора при 180° за 20 час.), между *n*-хлортолуолом и плавленным II (180°, 20 час., максим. выход продукта р-ции 1,18% против 0,15% без катализатора) и между *n*-хлорнитробензолом и плавленным II (180°, 20 час., максим. выход продукта р-ции 3,68 против 0,22% без катализатора). Значительный КД наблюдается при добавлении 0,1 моля

IV к смеси 1 моля пикрилхлорида (V) с 1,2 моля плавленного II при ведении р-ции при 150° в течение 15 час.; выход продукта р-ции составляет 84,6%. Сильное КД IV наблюдается при р-ции цетилхлорида (VI) с плавленным II: при 180° и времени р-ции 5 час. добавка 0,1 моля IV и NaJ приводит к повышению выхода до 85,99% (без катализатора 1,36%); в тех же условиях при 200° за 10 час. образуется 92,3% продукта р-ции. КД IV оказывает также на р-цию обмена I с NaCN, NaJ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  и *n*- $\text{H}_3\text{CC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$  и на р-цию обмена V или VI с NaCN. Л. Яновская

**39602. Новый метод синтеза *m*-фторнитробензола.** Инукаи, Маки (Inukai Kan, Maki Yasuo), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 9, 1305—1307 (японск.).

Для синтеза *m*- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$  (I) использована р-ция разложения *m*- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{BF}_4$  (II) (Schiemann G., Ber., 1929, 62, 3035). В оптимальных условиях 20 г II кипятят в 50 мл ксилола в токе воздуха 60 мин., затем разгоняют, получают I, выход 47,5%, т. кип. 90—93°/25 мм. Увеличение времени р-ции, кол-ва р-рителя не улучшает выход. Добавки NaF и NaCl почти не влияют на выход, добавки ацетанилида, *N*-метилатанилида,  $\text{CH}_3\text{COONa}$  и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$  резко снижают выход I. Л. Яновская

**39603. Восстановление галоидированных нитробензолов.** Ганьон, Кирстед, Ньюболд (Reduction halogenated nitrobenzenes. Gagnon Paul E., Keirstead Karl F., Newbold Brian T.), Canad. J. Chem., 1957, 35, № 11, 1304—1318 (англ.). Исследовано восстановление 2-хлор-(I), 2,5-дихлор-(II) и 2-бром-(III)-нитробензолов и 2,4-динитрохлорбензола (IV) щел. р-рами  $\text{As}_2\text{O}_3$ , декстрозы (V), глюкозы (VI) или мальтозы (VII). При нагревании I (1—12 час., 80—85°) со свежеприготовленным р-ром  $\sim 1$  моля  $\text{As}_2\text{O}_3$  в водно-метанольном р-ре NaOH образуются хлортриоксидгидрофеназин (VIII), выход 1,8—5%, т. пл. 156° (из сп.), 2-хлоранилин (IX), выход до 4,2%, и 2,2'-дихлоразоксибензол (X), выход 22—39%; несвежеприготовленный арсенит не восстанавливает I—IV; в отсутствие  $\text{CH}_3\text{OH}$  или спирта выход VIII—X резко снижается; добавка лигнозола или «тергитола-0,8» повышает выход X; добавка 2-нитрофенола или IX несколько улучшает выход VIII. Водн. или водно-метанольный р-ры V—VII в присутствии избытка NaOH восстанавливают I в X с выходом до 96%, причем IX или не образуется, или получается с выходом 1—3%, а выход VIII равен 0,5—2%. Горячий спирт. р-р NaOH, не содержащий восстановителей, сам по себе обладает слабым восстанавливающим действием, превращая I в X, выход 9%, и VIII, выход 2,3%; с метанольным р-ром NaOH I почти не реагирует (образуются лишь следы IX), а спирт. р-р KOH восстанавливает I в X, выход 6%, и 2,2'-дихлоразоксибензол, выход 20%. II восстанавливается арсенитом Na в 2,5-дихлоранилин (XI), выход 0,6%, 2,2',5,5'-тетрахлоразоксибензол (XII), выход до 78%, т. пл. 147°, трихлордиокси-(XIII), выход 0,1—1%, т. пл. 154° (из сп.); и трихлортриокси-(XIV), выход 2,7—3,2%, т. пл. 127—128° (из сп.), -дихлорфеназины; в отсутствие спиртов образуется только XI; с р-рами V—VII из II получают XII, выход 85%, и незначительные кол-ва XI и XIII; при нагревании II со спирт. р-ром NaOH образуются незначительные кол-ва XI, XII и XIV, со спирт. р-ром KOH — XI и 2,2',5,5'-тетрахлоразоксибензол. При восстановлении III р-ром  $\text{As}_2\text{O}_3$  получают 2,2'-дибромазоксибензол, выход 13%, следы 2-броманилина и следы бромтриоксидгидрофеназина, т. пл. 167—168°; из IV в тех же условиях получается 2,2'-дихлор-5,5'-динитроазоксибензол, выход 3%, т. пл. 163—164°. К смеси 0,25 моля  $\text{As}_2\text{O}_3$  и 50 мл воды постепенно добавляют 1,75 моля NaOH в 250 мл воды

полученный р-р вливают в 0,32 моля I в 130 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$ , нагревают 3 часа при  $80^\circ$  и выделяют VIII, IX и X. К р-ру 0,17 моля I в 75 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  приливают 0,75 моля NaOH в 250 мл воды, нагревают до  $60^\circ$ , приливают 0,13 моля V в 20 мл воды, кипятят 40 мин., перегоняют с паром и выделяют X, IX и VIII. Л. Щукина

**39604. Направление енолизации *n'*-метокси-*m*-нитродибензоилметана и полиморфизм его енольных эфиров.** Икэда (Ikeda Ken'go), Нихон кагаку дзас-си, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 9, 1276—1281 (японск.)

На основании сравнительного изучения УФ- и ИК-спектров метилового эфира енольной формы *m*-нитро-*n'*-метоксидибензоилметана (I), т. пл.  $107^\circ$  [образуется при действии  $\text{CH}_2\text{N}_2$  на р-р *m*-нитро-*n'*-метоксидибензоилметана (II) в эфире], *n*-метокси-*m'*-нитрохалкона (III), *n'*-метокси-*m*-нитрохалкона (IV) и II для I придано строение *транс*- $\beta$ , $n'$ -диметокси-*m*-нитрохалкона. Таким образом, прежнее заключение (Barnes R. P., J. Amer. Chem. Soc., 1943, 65, 1070, 1585; 1945, 67, 138) о направлении енолизации II при действии  $\text{CH}_2\text{N}_2$  на основании результатов р-ции с  $\text{NH}_2\text{OH}$  неверно. По описанному способу (Wieland, Ber., 1904, 37, 1148) из IV через дибромид, т. пл.  $165$ — $166^\circ$ , получен *цис*- $\beta$ , $n'$ -диметокси-*m*-нитрохалкон (*цис*-V), т. пл.  $140^\circ$ , из III через дибромид, т. пл.  $102^\circ$ , получены *транс*- $\beta$ , $n'$ -диметокси-*m'*-нитрохалкон (*транс*-VI), т. пл.  $168^\circ$ ; *цис*-VI выделен из маточного р-ра после отделения *транс*-VI, две формы: т. пл.  $118^\circ$  (VIIa) и т. пл.  $128^\circ$  (VIIб); последние образуются при кипячении VIIa и  $\text{CH}_3\text{OH}$  в присутствии нескольких капель конц. HCl. При кипячении *транс*-VI, VIIa или VIIб с конц. HCl в  $\text{CH}_3\text{OH}$  образуется II, аналогично этому I также превращается в II. Изучены УФ-спектры и сняты рентгенограммы I, *транс*-VI, VIIa, VIIб, а также в-ва, изомерного *цис*-V (VIII) (образуется при кристаллизации *цис*-V из  $\text{CH}_3\text{OH}$  при быстром глубоком охлаждении). Этими исследованиями показано, что VIIa и VIIб являются полиморфными формами *цис*-VI; соотношения *цис*-V и VIII неясны; они имеют разные УФ-спектры. Л. Яновская

**39605. Орто-алкилирование анилина стиролом.** Харт, Козак (Ortho alkylation of aniline with styrene. Hart Harold, Kosak John R.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 12, 1752 (англ.)

При нагревании смеси  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$  со стиролом (6 час.,  $200$ — $240^\circ$ ) образовалось, в отличие от ранее описанных результатов (Hickinbottom W. J., J. Chem. Soc., 1934, 319),  $82$ — $85\%$  моноалкилированного анилина, из которого выделено  $74$ — $77\%$  *о*-фенилэтиланилина, т. пл.  $58,5$ — $59^\circ$ . По данным ИК-спектра реакционная смесь содержала  $5$ — $10\%$  пара-изомера (I). Образование *N*- $\alpha$ -фенилэтиланилина (II) отмечено только через 1 час от начала р-ции. Аналогичные результаты получены из  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  и  $\alpha$ -фенилэтилхлорида. Без  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$  р-ция не идет. При нагревании хлоргидрата II моно-*С*-алкилирование прошло на  $19$ — $24\%$ , причем выделено  $60$ — $70\%$  I. А. Берлин

**39606. Новые замещенные *о*-фенилендиаминны.** Альберти, Валькави (Nuove *o*. fenilendiamine sostituite. Alberti Carlo G., Valcavi Umberto), Gazz. chim. ital., 1957, 87, № 3, 329—341 (итал.)

Получен ряд новых производных *о*-фенилендиамина для исследования в качестве промоторов при биосинтезе аналогов витамина  $\text{B}_{12}$  при помощи *Escherichia coli* и *Nocardia rugosa*. 2-нитро-3-диметиламиноацетанилид (I) синтезирован р-цией 2 г 2,3-динитроацетанилида с 5 мл 26%-ного спирта р-ра  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$  в запаянной трубке ( $\sim 100^\circ$ , 15 мин.) с последующим разбавлением 100 мл воды и нейтр-цией HCl, выход очищ.  $1,15$  г, т. пл.  $125$ — $126^\circ$  (из сп.). Хлоргидрат 3-диметиламино-*о*-фенилендиамина (II) получен ки-

пачением  $2,23$  г I с 25 мл 7%-ной HCl (30 мин.), подщелачиванием, экстракцией  $\text{C}_6\text{H}_6$  с последующей отгонкой в вакууме, растворением полученного масла в 10 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$ , гидрированием над 5 г скелетного Ni ( $20^\circ$ , 760 мм), добавлением к катализатору 10 мл 22%-ного р-ра HCl в диоксане и выпариванием в вакууме, выход  $1,6$  г, т. пл.  $224$ — $226^\circ$  (разл.; из сп.-эф.). При р-ции 0,5 г II с 0,5 г бензила (III) и 0,5 г безводн.  $\text{CH}_3\text{COONa}$  в 10 мл абс. спирта ( $\sim 80^\circ$ , 30 мин.) выделены  $0,48$  г 2,3-дифенил-5-диметиламинохиноксалина, т. пл.  $146$ — $148^\circ$  (из сп.). 2,3-динитрохлорбензол (IV) синтезирован следующим образом: к диазосоединению (из 20 г 2,3-динитроанилина в 170 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 170 мл воды и р-ра 7,6 г  $\text{NaNO}_2$  в 18 мл воды) при  $-5$ — $0^\circ$  приливали р-р  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  (полученный восстановлением р-ра  $32,8$  г  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и 18 г NaCl в 108 мл воды р-ром  $\text{NaHSO}_3$ ), фильтровали и осадок растворяли в смеси 41 мл конц. HCl и 55 мл воды; выход IV  $11$  г, т. пл.  $78$ — $79^\circ$ . Монохлоргидрат 3-хлор-*о*-фенилендиамина получен гидрированием р-ра 10 г IV в 150 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  и 15 мл 23%-ного р-ра HCl в диоксане над 10 г скелетного Ni и перекристаллизован из 10%-ной HCl. *о*-Бромэтилбензол (V) синтезирован р-цией р-ра 35 г *о*-этиланилина в 170 мл 40%-ной HBr с р-ром 22,5 г  $\text{NaNO}_2$  с последующим добавлением 1 г Cu ( $5^\circ$ , 2 часа;  $0^\circ$ , 12 час.; кипячение 30 мин.), выход 24 г, т. кип.  $80$ — $85^\circ/18$  мм. *о*-Этил-*n*-пропилбензол (VI) получен р-цией *о*- $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{MgBr}$  (из 120 г V и 15,4 г Mg в 600 мл эфира), 0,8 г возогнанного  $\text{FeCl}_3$  в 20 мл эфира и 150 мл 3-бромпропана (VII) в 600 мл безводн. эфира (кипачение 15 час.), выход 45 г, т. кип.  $80$ — $90^\circ/15$  мм. 2-*n*-пропил-4-нитроэтилбензол (VIII) получен нитрованием 31 г VI смесью 100 мл  $\text{HNO}_3$  ( $d$  1,5) и 50 мл лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $10$ — $15^\circ$ ), выход 30 г, т. кип.  $105$ — $115^\circ/0,02$  мм; при окислении VIII  $\text{KMnO}_4$  выделена 4-нитрофталевая к-та, т. пл.  $163$ — $164^\circ$ . VIII синтезирован также нитрованием V аналогично VI и далее р-цией полученного 2-бром-4-нитроэтилбензола и VII с Na по Фиттигу, т. кип.  $108$ — $113^\circ/0,02$  мм. 3-*n*-пропилэтиланилин (IX) получен гидрированием 65 г VIII в  $\text{CH}_3\text{OH}$  над скелетным Ni ( $40$ — $50^\circ$ , 9—11 ат), выход 46 г, т. кип.  $92$ — $100^\circ/0,02$  мм. Р-цией 46 г IX и 44 г  $\text{ClCOOC}_2\text{H}_5$  в 100 мл ацетона, 75 мл воды и 36,7 мл 30%-ного NaOH ( $0^\circ$ ;  $\sim 20^\circ$ , 1 час) с последующей отгонкой ацетона, извлечением промежуточно полученного 3-*n*-пропил-4-карботоксанилина и нитрованием его смесью 150 мл  $\text{HNO}_3$  ( $d$  1,42) и 54 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $d$  1,84) ( $-5^\circ$ , 15 мин.) синтезирован 3-*n*-пропил-4-этил-6-нитрокарботоксанилин (X), выход 11 г, т. пл.  $93^\circ$  (из сп.). При окислении X  $\text{KMnO}_4$  и омылении выделена 4-нитро-5-аминофталевая к-та, т. пл.  $204$ — $205^\circ$ . 3-*n*-пропил-4-этил-6-нитроанилин (XI) получен омылением 11 г X р-ром 17,2 г NaOH в 43 мл воды и 130 мл спирта ( $70^\circ$ , 1 час), выход 4,5 г, т. пл.  $69^\circ$  (из сп.). 4-*n*-пропил-5-этил-*о*-фенилендиамин (XII) получен гидрированием 4 г XI в  $\text{CH}_3\text{OH}$  над скелетным Ni ( $20^\circ$ , 50 ат), выход 2,3 г, т. пл.  $89$ — $90^\circ$  (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Конденсация 0,9 г XII и 1,1 г III в 10 мл спирта ( $\sim 80^\circ$ , 1 час) привела к 2,3-дифенил-6-этил-7-пропилхиноксалину, выход 1,5 г, т. пл.  $130$ — $131^\circ$  (из сп.). 4,5-диэтил-*m*-фенилендиамин (XIII) синтезирован следующим образом: при нитровании 67 г *о*-диэтилбензола смесью 233 мл  $\text{HNO}_3$  ( $d$  1,52) и 117 мл лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $10$ — $20^\circ$ , 15 мин.) выделены 4-нитро-*о*-диэтилбензол (XIV) с примесью 3-изомера (XV), выход 37 г, т. кип.  $112$ — $120^\circ/0,1$  мм, и 9 г 4,6-динитро-*о*-диэтилбензола (XVI), т. пл.  $89$ — $90^\circ$  (из сп.); при каталитич. гидрировании XVI (скелетный Ni,  $120^\circ$ , 50 ат) получен дихлоргидрат XIII; свободный XIII, т. пл.  $46$ — $47^\circ$  (из сп.). Смесь XIV и XV превращена аналогично IX в смесь карботоксанилинов, нитрование 128 г которой привело к 100 г 5-нитро-4-карбото-



ксиамино-*о*-диэтилбензолу (XVII), т. пл. 55—56°; каталитич. гидрированием XVII получен 4,5-диэтил-*о*-фенилендиамин, т. пл. 125—126° (из сп.). 2,3-диметил-*п*-фенилендиамин (XVIII) получен следующим образом: при долгом стоянии маточных *p*-ров от XVII выделен 6-нитро-3-карбэтоксиамино-*о*-диэтилбензол, т. пл. 127—128° (из бзл.), омыление 1,8 г которого *p*-ром 3 г NaOH в 8 мл воды и 23 мл спирта (70°) привело к 6-нитро-3-амино-*о*-диэтилбензолу (XIX), выход 1,46 г, т. пл. 72° (из сп.); при каталитич. гидрировании спирт. *p*-ра 1 г XIX (скелетный Ni, 20°, 760 мм) в щел. среде получен XVIII, выход 0,45 г, т. пл. 79—80° (из петр. эф.); диформилпроизводное, т. пл. 203° (из сп.). А. Сергеев

**39607. Изучение синтетических курареподобных веществ.** IX. Бифункциональные (по OH- и COOH-группам) эфиры холина и *n*-оксиарилалифатических кислот. Роснати, Пюшнер (Ricerche sui curari di sintesi. Nota IX. Eteri-esteri di colina con acidi *p*. idrossi-arilalifatici. Rosnati Vittorio, Puschnier Heinz), Gazz. chim. ital., 1957, 87, № 5, 586—596 (итал.)

Синтезированы бис-йодметилаты *n*-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (I; Ia основание) и *n*-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (II; IIa основание), обладающие повышенной курареподобной активностью (КА) при довольно кратковременном действии; при сравнении I, II и аналогичного производного *n*-оксибензойной к-ты найдено, что I обладает максим. КА при малой продолжительности действия. Р-цией *n*-оксифенилацетата Na с дибромэтаном (III) в спирте с последующим метилированием (CH<sub>3</sub>OH + HCl-газ; ~65°, 3 часа) выделенного продукта получен метиловый эфир (МЭ) *n*-(β-бромэтокси)-фенилуксусной к-ты (IV к-та), т. кип. 128—129°/0,2 мм, омыление которого привело к IV, выход колич., т. пл. 108—110°. При метилировании побочно выделен диэфир гликоля и МЭ IV, т. пл. 128—129° (из CH<sub>3</sub>OH), который омылением превращен в диэфир гликоля и IV, т. пл. 249—250° (разл.; из диоксана). Этиловый эфир (ЭЭ) *n*-(β-диметиламиноэтокси)-фенилуксусной к-ты (V) получен р-цией 15 г IV и 150 мл 20%-ного водн. *p*-ра (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH (VI) (110°, 5 час.) с последующим выпариванием в вакууме, растворением в абс. спирте, повторным выпариванием и растворением в 200 мл абс. спирта, насыщением *p*-ра HCl (кипение 4 часа), выход 8 г, т. кип. 130°/2 мм, 108—110°/0,05 мм; V получен также р-цией ЭЭ IV и (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl; пикрат, т. пл. 116—118° (из сп.). Ia синтезирован непрерывной отгонкой смеси 8 г V и *p*-ра 0,05 г Na в 40 мл (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH (VII) (~2 час.) с добавлением после 1 часа *p*-ра 0,05 г Na в 20 мл VII, выход 6 г, т. кип. 155°/0,06 мм; I получен р-цией Ia и CH<sub>3</sub>I (VIII) в ацетоне, т. пл. 146—148° (из сп.-ацетона). *n*-ОНCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—=CHCOOH (IX) синтезирована р-цией 10 г *n*-окси-коричной к-ты и 12,5 г BrCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH (X) в 70 мл 8%-ного NaOH (кипение 30 мин.), выход 10 г, т. пл. 190—191° (из воды). *n*-НОCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH (XI) получена гидрированием спирт. *p*-ра IX над скелетным Ni (100°, 4 часа), т. пл. 109—111° (из воды), а также аналогично IX р-цией X и ω-(*n*-оксифенил)-пропионовой к-ты. *n*-ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH (XII), т. пл. 123—124° (из воды), синтезирована р-цией XI с PCl<sub>5</sub> (~20°, 13 час.) с последующим гидролизом полученного хлорангидрида XII (XIII), т. кип. 156—159°/0,08 мм. *n*-ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (XIV) синтезирован р-цией XIII с *p*-ром VII в CHCl<sub>3</sub>, насыщ. HCl-газом (кипение 1 час), выход низкий, т. кип. 175—180°/0,05 мм. 3-(*n*-β-бромэтоксифенил)-пропионовая к-та (XV) получена (13,3 г 85%-ной) р-цией 6 г NaOH в 90 мл воды, 12,5 г 3-(*n*-

оксифенил)-пропионовой к-ты (XVI), 60 г IV и 400 мл 95%-ного спирта (кипение 1 час) с последующим добавлением 2 н. NaOH и повторным кипячением (1 час); кипячением с CH<sub>3</sub>OH + HCl (3—4 часа) неочищ. XV превращена в диэфир гликоля и МЭ XVI (XVII), т. пл. 166—167° (из бзл.); из маточного *p*-ра при синтезе выделен МЭ XV, т. пл. 53—54° (из CH<sub>3</sub>OH), короткое омыление которого привело к XV, т. пл. 131—132° (из водн. сп.). Из XVII омылением получен эфир гликоля и XVI, т. пл. 233—234° (из CH<sub>3</sub>OH). *n*-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (XVIII) синтезирован р-цией 12 г XV и 300 мл 10%-ного водн. *p*-ра VI (140°, 5 час.) с последующей этерификацией 100 мл насыщ. HCl спирта (~80°, 4 часа), выход 7,5 г, т. кип. 147°/0,1 мм. XVIII получен также р-цией (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl и ЭЭ XVI. Омылением XVIII получена свободная к-та, т. пл. 140—141° (из воды). На синтезирован аналогично Ia р-цией 7 г XVIII и *p*-ра 0,05 г Na в 75 мл VII, выход 4,8 г, т. кип. 134—135°/0,06 мм. II получен действием VIII на IIa в абс. спирте на холоду, т. пл. 165—166° (из абс. сп. и безводн. ацетона). Сообщение VIII см. РЖХим, 1957, 66070.

**39608. Местные анестетики.** VII. Аналоги диэтиламиноацетилмезидина. Гах, Гораква, Рехель, Гавлова (Lokální anestetika. VII. Analogy diethylaminoacetylmessidinu. Nach Vladimír Horáková Zdena, Reichelt Jaroslav, Navlová Dagmar), Chem. listy, 1957, 51, № 3, 547—553 (чешск.); Сб. чехосл. хим. работ, 1957, 22, № 4, 1887—1894 (нем.; рез. русск.)

Синтезированы в-ва общей ф-лы 2,4,6-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>RCN<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (I), обладающие хорошим местным действием (приведены данные). Для хлоргидратов (XГ) I найдены значения R<sub>f</sub> (в качестве меры липофильности) при хроматографировании на бумаге. Нитрометзилитен восстанавливают в спирте над скелетным Ni, получают мезидин (II), выход 96%. При кипячении 24 г II, 27 г (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH (III) и 7 г NaNH<sub>2</sub> в 200 мл толуола (3 часа) образуется I (R=NHCH<sub>2</sub>), выход 48%, т. кип. 126°/0,7 мм; моногидрат ди-XГ, т. пл. 169° (из сп.), R<sub>f</sub> 0,48. 10 г мезитола и 12 г CH<sub>2</sub>ClCOCl нагревают 4 часа до 135°, получают 2,4,6-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>OCOCN<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl, выход 50%, т. кип. 145—150°/10 мм, т. пл. 46° (из петр. эф.); 4 г последнего и 8 мл (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH в 20 мл C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> нагревают 6 час. при 70°, получают I (R=OCO); XГ, выход 62%, т. пл. 180° (из сп.). 16,2 г ацетомезитола и 10,9 г XГ (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH в 20 мл абс. спирта нагревают 1 час, через 24 часа отфильтровывают ди-XГ I, где R=COCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, выход 5 г, т. пл. 165—167° (из сп.-эф.); фильтрат упаривают до 12 мл, через 36 час. при 5° получают XГ I (R=COCH<sub>2</sub>), выход 24%, т. пл. 156—158° (из сп.-эф.). При кипячении Na-соли мезитола и C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa с III в спирте (1 час) получают I (R=OCH<sub>2</sub>), выход 47%, т. кип. 96—98°/0,3 мм; XГ, т. пл. 172° (из сп.), R<sub>f</sub> 0,35. К 10 г (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> в 50 мл C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> добавляют за 15 мин. при 15—25° 8,5 г 2,4,6-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>COCl в 75 мл C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, получают I (R=CONHCH<sub>2</sub>), выход 76%, т. кип. 125°/0,3 мм, т. пл. 64° (из сп.); пикрат, т. пл. 132° (из сп.). Аналогично, используя (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH (IV), получают XГ I (R=COOCH<sub>2</sub>), выход 54%, т. пл. 181° (из сп.-эф.), R<sub>f</sub> 0,78. 6,8 г хлорметилмезитола (V), 4,8 г IV и 1,6 г NaNH<sub>2</sub> в 100 мл C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> кипятят 16 час., получают I (R=CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>), выход 35%, т. кип. 126—130°/1,5 мм; XГ, т. пл. 127° (из сп.-эф.), R<sub>f</sub> 0,14. 10 г V и 8 г NH<sub>2</sub>CSNH<sub>2</sub> в 100 мл спирта кипятят 15 мин., получают хлорид 2,4,6-триметилбензил-этиурония, выход 75%, т. пл. 226° (из сп.); 5 г последнего нагревают 10 мин. с 70 мл 25%-ного NaOH

IV и 400 мл. спирта. Получают 2,4,6-триметилбензилмеркаптан (VI), выход 68%, т. кип. 120°/5 мм, т. пл. 46—47°; 2,3 г VI, 0,3 г Na и 2,3 г III в 50 мл спирта кипятят 6 час., получают I ( $R=CH_2SCH_3$ ), выход 59%, т. кип. 135°/0,3 мм; XI, т. пл. 160° (из сп.-эф.),  $R$  0,73. Сообщение VI см. РЖХим, 1958, 36149.

**А. Емг 39609. Азотсодержащие аналоги кетенов. III. Образование гидроперекисей и виниламинов при реакциях с алюмогидридом лития и металлоорганическими соединениями. Стивенс, Гассер (Nitrogen analogs of ketenes. III. Formation of hydroperoxides and vinylamines by reaction with lithium aluminum hydride and organometallic reagents. Stevens Calvin L., Gasser Robert J.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 22, 6057—6062 (англ.).**

Исследованы р-ции  $n$ -толилимидов дифенил-(I) и мезитилфенил-(II)-кетенов с  $LiAlH_4$  и металлоорганическими соединениями. При 7-дневном размешивании I с  $LiAlH_4$  в эфире образуется (по-видимому, через соответствующую гидроперекись)  $\alpha$ -( $N$ - $n$ -толиламинометил)-бензгидрол (III), выход 60%, т. пл. 84—85° (из петр. эф.); ацетат, т. пл. 151—152°, полученный иначе восстановление  $n$ -толуида  $\alpha$ -оксидифенилуксусной к-ты  $LiAlH_4$ . При кипячении 24 часа I с избытком эфирного р-ра  $C_6H_5MgBr$  получается устойчивая  $\alpha$ -гидроперекись  $n$ -толилина  $\alpha,\alpha$ -дифенилацетофенона (IV), выход 68%, т. пл. 112—113,5° (из эф.), восстанавливающаяся  $LiAlH_4$  в эфире в аналогичный III 2-( $N$ - $n$ -толуидино)-1,1,2-трифенилэтанол (V), выход 78%, т. пл. 213—216° (из водн. ацетона), образующийся также при гидрировании IV над Pt (из  $PtO_2$ ) в смеси  $CH_3COOH$  и этилацетата; строение V подтверждено встречным синтезом из  $N$ - $n$ -толилдезиламина и  $C_6H_5MgBr$ ; при гидрировании над Pt (из  $PtO_2$ ) в этилацетате без  $CH_3COOH$  IV превращается в  $n$ -толилин  $\alpha,\alpha$ -дифенил- $\alpha$ -оксиацетофенона, выход 92%, т. пл. 113—114° (из водн. ацетона), гидролизующийся HCl в водн. ацетоне в  $n$ -толуидин и  $C_6H_5COC(OH)(C_6H_5)_2$ , т. пл. 81—83° (из лигр.), в отличие от самого IV, превращающегося в аналогичных условиях в бензофенон (VI) и  $n$ -толуидид бензойной к-ты. С мезитилмагнийбромидом в атмосфере  $N_2$  I дает  $\alpha$ -гидроперекись  $n$ -толилина 2,4,6-триметил- $\alpha,\alpha$ -дифенилацетофенона (VII), выход 35%, т. пл. 98—100°, причем из маточных р-ров выделены VI и  $n$ -толуидид триметилбензойной к-ты; образующихся также при р-ции VII с HCl в водн. ацетоне. При восстановлении II эфирным р-ром  $LiAlH_4$  не образуется О-содержащих продуктов; получающийся при этом 2-мезитил-2-фенил- $N$ - $n$ -толилвиниламин, выход 50%, т. пл. 148—149° (из водн. ацетона), гидрируется над Pt (из  $PtO_2$ ) в этилацетате в 2-мезитил-2-фенил- $N$ - $n$ -толилэтиламин, выход 87,5%, т. пл. 153—154° (из водн. ацетона), синтезированный также восстановлением  $n$ -толуида фенилмезитилуксусной к-ты  $LiAlH_4$  в тетрагидрофуране. Мезитил- $Li$ , реагируя с II в эфирной среде, дает 1,2-димезитил-2-фенил- $N$ - $n$ -толилвиниламин (VIII), устойчивый к  $H_2O_2$  в щел. среде, а также при нагревании с конц. HCl или с  $(CH_3CO)_2O$  и  $C_6H_5N$ . Для сравнения с VIII синтезирован 2,2-дифенил- $N$ -метил- $N$ -фенилвиниламин (IX). 0,2 моля  $N$ - $n$ -толилдифенилацетамида, 0,2 моля  $PCl_5$  и 0,2 л  $C_6H_6$  кипятят 2 часа, отгоняют  $PCl_5$  и  $C_6H_6$ , продукт растворяют в смеси 0,1 л эфира и 0,2 л петр. эфира, добавляют 0,1 л  $N(C_2H_5)_3$ , кипятят 12 час. и выделяют I, выход 65%, т. пл. 82—85,5° (из петр. эф.), характеризуемый в виде дифенил- $N$ -( $n$ -толил)-иминоацетата, т. пл. 100—102°. Аналогично из  $n$ -толуида мезитилфенилуксусной к-ты получают (очищаемый хроматографированием на  $Al_2O_3$ ) II, выход 65%, т. пл. 106—108°. К взвеси мезитил- $Li$  (из 0,1 моля броммезитилена) в кипящем эфире приливают в токе  $N_2$  по каплям эфирный

р-р 0,01 моля II, кипятят 1 час, размешивают 2 дня при  $\sim 20^\circ$  и выделяют VIII, выход 61%, т. пл. 195—196,5° (из  $iso-C_3H_7OH$ ). Р-р 0,05 моля дифенилацетальдегида, 0,1 моля  $N$ -метиланилина и 0,1 л  $C_6H_6$  кипятят 10 час. с насадкой Дина-Старка, продукт перегоняют и получают IX, выход 46%, т. кип. 173—176°/0,5—0,6 мм. Строение всех синтезированных в-в подтверждено данными ИК- и УФ-спектров. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 40026. Д. Витковский 39610. Взаимодействие 3-фенилоксазолидина с фенолом, 2,6-диметилфенолом и 2,4-диметилфенолом.

**Петров К. Д., Гостева О. К., Пухова В. И., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 12, 3218—3220**

При нагревании (36 час., 110—120°) 3-фенилоксазолидина (I) с небольшим избытком 2,4-диметилфенола или (18 час., 105—140°) с  $\sim 1$  молем 2,6-диметилфенола получают соответственно 2,4-диметил-6-(т. кип. 225—230°/2 мм) и 2,6-диметил-4-(т. пл. 110,5—112° (из бzl.))-( $\beta$ -оксиэтилфениламинометил)-фенолы. При р-ции (12 час., 110—120°) 0,5 моля фенола с 1,6 молем I образуется с 91%-ным выходом 2,4,6-три-( $\beta$ -оксиэтилфениламинометил)-фенол, размягчающийся при 55° и плавящийся при  $\sim 75^\circ$ . Л. Шуккина

**39611. Продолжение исследований аминокэфиров замещенных фенилкарбаминных кислот. Дальбум, Мисиорню (Further studies on amino esters of substituted phenylcarbamic acids. Dahlbom Richard, Misiorny Alfons), Acta chem. scand., 1957, 11, № 8, 1350—1354 (англ.).**

В поисках новых местноанестезирующих в-в синтезированы 4-RNH-2,6-( $CH_3$ ) $_2$ C $_6$ H $_3$ NHCOOCH $_2$ CH $_2$ R' [Ia—г, где а R=H, R'=N(C $_2$ H $_5$ ) $_2$ ; б R=H, R'=N-пиперидил; в R=C $_4$ H $_9$ , R'=N(C $_2$ H $_5$ ) $_2$ ; г R=C $_4$ H $_9$ , R'=N(C $_2$ H $_5$ ) $_2$ ] и 2-CH $_3$ -6-ClC $_6$ H $_3$ NHCOOCH $_2$ CH $_2$ R [IIa, б, где а R=N(C $_2$ H $_5$ ) $_2$ , б R=N-пиперидил; III к-та]. Для получения Ia, б р-цией 2,6-диметил-4-нитроанилина с ClCOOCH $_2$ CH $_2$  в  $C_6H_6$  в присутствии пиридина или нитрованием этилового эфира (ЭЭ) 2,6-диметилфенилкарбаминной к-ты (IV) получен ЭЭ 2,6-диметил-4-нитрофенилкарбаминной к-ты (V; VI к-та), превращенный переестерификацией (3 часа, 75—80°/80—100 мм) с избытком  $\beta$ -диэтиламино-(VIIa) или  $\beta$ -пиперидино-(VIIб)-этанола в присутствии небольшого кол-ва Na в  $\beta$ -диэтиламиноэтиловый [выход 81%, т. пл. 46—48°, хлоридрат (XГ), т. пл. 164—165° (из сп.-эф.)] и  $\beta$ -пиперидиноэтиловый [выход 90%, т. пл. 139—140° (из водн. CH $_3$ OH)] эфиры VI, восстановленные в спирте над скелетным Ni при 50° в Ia, выход 95%, т. пл. 299—301° (из сп.-эф.), и Ib, выход 80%; ди-XГ, т. пл. 291—293° (разл.; из сп.-эф.). Ia, г получены восстановительным алкилированием 4-NH $_2$ -2,6-( $CH_3$ ) $_2$ C $_6$ H $_3$ NHCOOCH $_2$ CH $_2$  (VIII) (с последующей переестерификацией) или Ia. Обычными способами Ia превращен в 4-ацетильное [т. пл. 122—123° (из бzl.), 4-бензойное [т. пл. 144—145° (из бzl.)] и 4- $\beta$ -циклопентилпропионильное [т. пл. 115—116° (из бzl.-петр. эф.)] производные. IIa, выход 51%; оксалат, т. пл. 127—128° (из 80%-ного сп.), и IIб, выход 87%; XГ, т. пл. 172—173° (из сп.-эф.), получены переестерификацией ЭЭ III избытком VIIa или б, как описано выше. К р-ру 76 мл HNO $_3$  (d 1,5) в 0,6 л воды последовательно добавляют 0,3 моля IV, 0,6 л CH $_3$ COOH и 0,03 моля NaNO $_2$ , кипятят 1,5 часа, выливают на лед и получают V, выход 78%, т. пл. 172—173° (из сп.). 14,3 г V в 125 мл спирта гидрируют при 50° над скелетным Ni и выделяют VIII, выход 100%, т. пл. 107—108° (из бzl.). Смесь 0,02 моля VIII и 0,04 моля C $_3$ H $_7$ CHO в 50 мл спирта гидрируют над скелетным Ni при 20° в присутствии 1 г CH $_3$ COONa и выделяют 4-C $_4$ H $_9$ NH-2,6-( $CH_3$ ) $_2$ C $_6$ H $_3$ NHCOOCH $_2$ CH $_2$ , выход 90%, т. пл. 76—77° (из водн. CH $_3$ OH). Аналогично из Ia получают Ig, выход 62%, ди-XI, т. пл. 236—237° (разл.; из сп.-эф.). К р-ру 0,2 моля 2-хлор-6-метил-



анилина и 0,25 моля пиридина в 0,2 л  $C_6H_6$  приливают по каплям 0,25 моля  $SiCOOC_2H_5$ , размешивают 1 час и выделяют 33 III, выход 90%, т. пл. 76—77° (из водн.  $CH_3OH$ ). Л. Щукина

**39612. Изучение реакций свободных радикалов. XI. Реакция N-бромсукцинимидов с третичными аминами. Окава, Сато, Имото (Okawara Makoto, Sato Hiroshi, Imoto Eiji), Kōrō kagaku dзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 9, 1146—1149 (японск.)**

В продолжение прошлой работы (РЖХим, 1957, 66106) изучено действие N-бромсукцинимидов (I) на ряд трет-аминов типа  $C_6H_5N<$ ,  $RN<$  и  $RN(CO-)_2$ . Подобно эфирам фенола диметиланилин реагирует с I в  $CCl_4$  при ~20°, давая N-бромдиметиланилин, выход 85%, одновременно образуется немного  $CH_2O$  за счет окислительного расщепления связи  $N-CH_3$ . В случае невозможности замещения в фенильное ядро, как в случае 2,4,6-трибромдиметиланилина, кипячение с I в  $CCl_4$  при освещении УФ-светом приводит только к расщеплению, образуется  $CH_2O$  (выход 17%) и 2,4,6-трибром-N-метиланилин, выход 18,5%. Трибензиламин легко расщепляется при действии I ( $CCl_4$ , УФ-свет, кипячение 30 мин.), образуется бензальдегид (II), выход 99%, и дибензиламин. Также легко происходит расщепление N-диэтилбензиламина (I,  $CCl_4$ , 10—20°, 1,5 часа) до II, выход 65%, ацетальдегида (III), N-этилбензиламина; в тех же условиях, но в присутствии  $CH_3COOH$  образуется II, выход 25%, III не обнаружен. N-дифенилбензиламин (IV) при кипячении в  $CCl_4$  с 2-кратным избытком I (25 мин., УФ-свет) дает всего лишь 1,5% II и  $(BrC_6H_4)_2NH$ , т. пл. 98—100° (из бзл.), дальнейшее бромирование которого бромом в  $CHCl_3$  приводит к  $(2,4-Br_2C_6H_3)_2NH$ , т. пл. 182—184°; при р-ции между I и IV в аналогичных условиях, но в присутствии  $CH_3COOH$ , образуется исключительно ди- $\alpha$ -бромфенилбензиламин, т. пл. 156—158° (из сп.). При кипячении в  $CCl_4$  N-бензилкарбазола с I (25 мин., УФ-свет) образуется II и карбазол, в тех же условиях при использовании 2 молей I получен 3-бромкарбазол. При р-ции I с  $(C_2H_5)_2NCH_2CH_2OH$  ( $CCl_4$ , 10—15°, 45 мин.) образуется гликоксаль, выход 5,7%, и диэтиламин. При кипячении I с N-бензилфталимидом ( $CCl_4$ , 70 мин., УФ-свет) образуется 50,5% II и  $\alpha$ -бромбензилфталимид; семикарбазол, т. пл. 217—220°; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 234—235°, в тех же условиях с 2 молями I получен II, выход 31,5%; при действии р-ции в присутствии перекиси бензоила (V) получен II, выход 51%. N- $\beta$ -оксипропилфталимид реагирует с I ( $CCl_4$ , V, кипячение), образуя в-во, не содержащее Br, т. пл. 147—148° (из бзл.-петр. эф.); альдегиды в реакционной смеси обнаружены не были. Кипячение N-оксиметилфталимида с I в  $CCl_4$  при освещении УФ-светом сопровождается выделением  $CO_2$  и  $HBr$ , в продуктах р-ции альдегидов не найдено.

Л. Яновская

**39613. Реакции N-бромамидов и N-бромимидов со стиролом. Бакле, Пробст (Reactions of N-bromoamides and N-bromimides with styrene. Buckles Robert E., Probst William J.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 12, 1728—1729 (англ.)**

Изучалось взаимодействие разных N-бромамидов (Б) со стиролом (I) по образованию стиролдибромидов (II) и превращению Б в соответствующий амид (А) или имид. Смесь Б и 0,5 экв стирола, стабилизированного *n*-трет-бутилпирокateхином, в 50 мл чистого  $CHCl_3$  кипятили до исчезновения р-ции с подкисленным р-ром КJ. Получены следующие результаты (перечислены Б, продолжительность р-ции в часах, выход А в %, выход II в %): N-бромфенилацетамид, 0,5, 91, 53; N-бром-*o*-толуамид, 1, 59, 23; N-бромбензамид, 1,25, 50, 52; N,N'-дибромсукцинамид, 4,5, 86, 30;

N,N'-дибромтерефаламид, 10, 0, 31; N,N'-дибромомалонид, 24, 0, 32; 1-бром-5,5-диметилгидантоин, 34, 53, 30; N,N'-диброммалонамид, 25, 0, 0; N-бромфталимид, 24, 0, 0; N-бромглутаримид (III), 60, 29, 6; 1,3-дибромбарбитуровая к-та, 24, 0, 0; 1,3-дибром-5,5-диметилгидантоин, 24, 0, 0. При нагревании р-ра 0,53 моля глутаровой к-ты в 150 мл конц. водн. р-ра  $NH_3$  (7 час., 90—180° и ~1,5 часа, 170—180°) получен глутаримид (IV), выход 63%, т. пл. 145—146° (из ацетона). К смеси 0,14 моля  $Ag_2O$ , 200 мл  $CF_3COOH$  и 0,28 моля IV за 3 часа прибавлено 0,29 моля  $Br_2$ , образовался III, выход 84%, т. пл. 135—140°. При нагревании 0,18 моля циклогексена и 0,026 моля III в 50 мл  $CCl_4$  в УФ-лучах (2,5 часа, кипячение) получен 3-бромциклогексен, выход 66%, т. кип. 76—78°/3 мм,  $n_D^{20}$  1,5285,  $d_4^{20}$  1,365. Смесь 0,0125 моля I и 0,0127 моля N,N'-дибромбензолсульфамида в 60 мл  $CHCl_3$  кипятили 20 мин., получен N-бензолсульфонилфенилэтиленмин, выход 48%, т. пл. 75—76° (из сп.). Аналогично, но с двойным кол-вом I (25 час., кипячение) получен N-(2-бром-4-фенилэтил)-N-(1-бром-2-фенилэтил)-бензолсульфамид, выход 90%, т. пл. 136—137° (из сп.). А. Берлин

**39614. Глутаримиды. IV. N-алкил- и N-арилпропандиолы 3-фенилглутаримида и 3-фенил-2-метилглутаримида. Маллард, Вильсон (Glutarimides. IV. N-alkyl and N-aryl derivatives of 3-phenylglutarimide and 3-phenyl-2-methylglutarimide. Mallard Billy G., Wilson Charles O.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1957, 46, № 3, 176—178 (англ.)**

Для фармакологич. испытаний синтезированы  $C_6H_5CH_2CH(R)C(O)N(R')C(O)CH_2$  (I) из соответствующих к-т  $HOOCCH_2CH(C_6H_5)CH(R)COOH$  (II) путем получения ангидридов II и превращения последних в I действием  $R'NH_2$ . II ( $R=H$ ) (IIa) получена по методу, описанному ранее (Barat C., J. Indian Chem. Soc., 1931, 8, 37; Connor R. и др., J. Organ. Chem., 1938, 3, 570), из  $C_6H_5CH=CHCONH_2$  (III) и  $CNCH_2COOC_2H_5$  (IV) с последующим превращением образованного  $C_6H_5CHCH_2C(O)N=C(ONa)CHCN$  (V) в I ( $R=CN$ ,  $R'=H$ ) (Ia) и действием на Ia  $H_2SO_4$ . II ( $R=CH_3$ ) (IIb) получена р-цией  $C_6H_5CH=CHCOOC_2H_5$  (VI) с  $CH_3CH(COOC_2H_5)_2$  (VII) (см. Michael A., Ross J., J. Amer. Chem. Soc., 1930, 52, 4598) последующей обработкой NaOH образованного  $C_2H_5OOCCH(CH_3)CH(C_6H_5)CH(COOC_2H_5)COOC_2H_5$  (VIII), трикслота IX) действием HCl на IX. 147 г III конденсируют с 113,2 г IV в присутствии  $C_2H_5ONa$  (из 23 г Na), через неделю фильтруют, осадок растворяют в воде, подкисляют лед.  $CH_3COOH$ , фильтруют при 0°. Ia сушат в вакуум-экситаторе, выход 65%, т. пл. 225—227°. 117 г Ia и 400 мл конц.  $H_2SO_4$  дали 72% IIa, т. пл. 138—139°. Из 176 г IIa в 523 г  $(CH_3CO)_2O$  получают ангидрид IIa (X), выход 82%, т. пл. 105—106°. Из X по ранее описанному способу (см. сообщение III, РЖХим, 1955, 42908) получен I ( $R=R'=H$ ), выход 62,7%, т. пл. 173,5—174,5°. Аналогично из X и соответствующего  $R'NH_2$  получены I ( $R=H$ ). Приведены  $R'$ , выход в % и т. пл. в °C:  $CH_3$ , 75,1, 141—142;  $C_6H_5$ , 63,4, 222—223;  $C_6H_5CH_2$ , 31,9, 100—101 (т. кип. 245—250°/8 мм). Из 67 г VII и 74 г VI получен VIII, выход 64,8%. т. кип. 188—191°/6 мм. Из 120 г VIII в 1260 мл 10%-ного спирта NaOH с последующей обработкой по описанному методу (см. вторую ссылку) получено 86,1% IX, т. пл. 167—168° (разд.). Кипячение 24 часа 78 г IX с 200 мл 20%-ной HCl дало 87,4% IIb, т. пл. 103—109° (осаждение петр. эф. из бзл.); ангидрид IIb (из IIb и  $(CH_3CO)_2O$ ), выход 84,4%, т. кип. 200—205°/8 мм. Приведены I ( $R=CH_3$ ) ( $R'$ , выход в % и т. пл. в °C):  $H$ , 70,4, 136—137;  $CH_3$ , 74, 111—112;  $C_6H_5$ , 60,4, 180—182;  $C_6H_5CH_2$ , 54,6, 93—94.

Г. Крюкова

39615. Конденсация *o*- и *n*-анизидов ацетоуксусной кислоты с бензальдегидом и формальдегидом. Пастур, Сетье (Condensation des acétylacéto orthoet para-anisides avec le benzaldéhyde et le formol. Pastour Paul, Sétie Claude), С. г. Acad. sci., 1957, 244, № 23, 2808—2811 (франц.).

Подобно анилиду ацетоуксусной к-ты (см. РЖХим, 1958, 32329) *o*-анизидид (I) и *n*-анизидид (II) ацетоуксусной к-ты легко вступают в конденсацию с  $\text{CH}_2\text{O}$  (III) и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$  (IV). При р-ции I с III и IV образуются соответственно метилен-*bis*-ацетилацето-*o*-анизидид (V), т. пл. 169° (*bis*-фенилгидразон, т. пл. 185°), и бензилиден-*bis*-ацетилацето-*o*-анизидид (VI), т. пл. 115—116°, в присутствии  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$  (VII) или ди-*o*-анизидид 4-окси-4-метилциклогексанон-6-дикарбоновой-1,3 к-ты (VIII), т. пл. 206°, и 2-фенил-VIII (IX), т. пл. 248° [монофенилгидразон (MG), т. пл. 226°], в присутствии пиперидина (X). При действии X на V и VI также образуются соответственно VIII и IX. При р-ции II с III и IV в присутствии X и при р-ции II с III в присутствии VII образуются соответственно *n*-аналог VIII (XI), т. пл. 241°, *n*-аналог IX, т. пл. 241° (MG, т. пл. 246°), и *n*-аналог V (XII), т. пл. 193°. II с IV в присутствии VII дают *n*-анизидид бензилиден-ацетоуксусной к-ты, т. пл. 145°. Кипячение спирт. р-ра XII в присутствии X приводит к XI. А. Травин

39616. Асимметрический синтез посредством оптически активных аминотолов. I. П. Оэ, Йосимура (Ose Shinsuke, Yoshimura Yoshio), Якугаку дзасси, J. Pharm. Soc. Japan, 1957, 77, № 7, 730—733; 734—736 (японск.; рез. англ.).

I. К р-ру 173 г D-(-)-дибензоилвинной к-ты в 250 мл спирта добавляют 81 г рацемич.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHONCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$  (I), нагревают до растворения, охлаждают, через ~12 час. получают 99 г соли, т. пл. 159—160° (разл.),  $[\alpha]_D^{20} -50,0^\circ$  (с 2,4;  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), из которой выделяют (+)-I подщелачиванием, выход 67%, т. кип. 107—108°/7 мм.,  $[\alpha]_D^{20} +65,2^\circ$  (с 5,95; сп.); хлоргидрат (XГ), т. пл. 111—114°,  $[\alpha]_D^{20} +66,3^\circ$  (с 1,5; вода). Из маточного р-ра после отделения соли выделяют (-)-I, выход 70%,  $[\alpha]_D^{20} -59,5^\circ$  (с 5,2; сп.); XГ, т. пл. 110—114°,  $[\alpha]_D^{20} -64,0^\circ$  (с 1,25; вода). К 25 г XГ (+)-I в 200 мл  $\text{CHCl}_3$  добавляют понемногу 40 г  $\text{PCl}_5$  при охлаждении, перемешивают 1 час, добавляют спирт и 500 мл эфира, получают 25,9 г XГ (-)- $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$  (II), т. пл. 202° (разл.),  $[\alpha]_D^{20} -65,1^\circ$  (с 1,36; вода). II получен также при обработке XГ (+)-I посредством  $\text{SOCl}_2$ . Аналогично из XГ (-)-I получают XГ (+)- $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHClCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$  (III), т. пл. 202° (разл.),  $[\alpha]_D^{20} +64,4^\circ$  (с 1,1; вода). 25 г II, 33 г  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и 60 мл воды оставляют на ~12 час., нагревают при ~100° 10 мин., получают (-)- $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}(\text{SSO}_3\text{H})\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$  (IV), выход 90%, т. пл. 202—203° (разл.),  $[\alpha]_D^{20} -100^\circ$  (с 0,27; вода). Аналогично из 21 г III получено 22,4 г (+)- $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{SSO}_3\text{H})\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$  (V), т. пл. 202—203° (разл.),  $[\alpha]_D^{20} +96,3^\circ$  (с 0,27; вода). 8 г IV кипятят 30 мин. с 20 мл 10%-ной HCl, подщелачивают, извлекают эфиром, разгонкой выделяют (-)- $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHSHCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$  (VI), выход 70%, т. кип. 94—97°/5 мм.,  $[\alpha]_D^{20} -66^\circ$  (с 4,45;  $\text{CH}_3\text{OH}$ ); XГ, т. пл. 185—186° (разл.; из сп.-эф.),  $[\alpha]_D^{20} -45^\circ$  (с 1; вода). При длительном стоянии VI окисляется в дисульфид, т. пл. 95°,  $[\alpha]_D^{20} -128^\circ$  (с 0,39;  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Аналогично VI из V получен (+)- $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHSHCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$  (VII), выход 70%, т. кип. 91—95°/4 мм.,  $[\alpha]_D^{20} +65,2^\circ$  (с 5,35;  $\text{CH}_3\text{OH}$ ); XГ, т. пл. 187—189° (разл.),  $[\alpha]_D^{20} +44,5^\circ$  (с 1,1; вода), из VII получен дисульфид, т. пл. 94° (из лигр.),  $[\alpha]_D^{20} +117^\circ$  (с 0,63;  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). 6 г фенилглиоксали в присутствии 1 г VI в 100 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  (в атмосфере  $\text{N}_2$ ) при стоянии превращаются на 42% в  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHONCOOCH}_3$  (VIII), т. кип. 105—107°/5 мм., 102—103°/3 мм., обладающий оптич. актив-

ностью  $[\alpha]_D^{20} +20^\circ$  (с 2,4; хлф.), что указывает на содержание 12% (+)-VIII. В тех же условиях в присутствии VII образуется VIII, выход 41%,  $[\alpha]_D^{20} -25^\circ$  (с 5,21; хлф.) (15% (-)-VIII). Из 1-нафтилглиоксали в присутствии VI получен 1- $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{CHONCOOCH}_3$  (IX), выход 65%, т. кип. 167—169°/5,5 мм.,  $[\alpha]_D^{20} +12,3^\circ$  (с 5,7; ацетон) (содержание (+)-IX 8,7%), в присутствии VII получен с выходом 66% IX (содержание (-)-IX 8,7%),  $[\alpha]_D^{20} -12,7^\circ$  (с 5,5; ацетон).

II. В присутствии (+)- и (-)- $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$  (I, II) как катализаторов из фенилглиоксали и 1-нафтилглиоксали образуются оптически неактивные метиловые эфиры миндальной и соответственно 1-нафтилглиоксиловой к-ты. Таким образом, для проведения асимметрич. синтеза необходимо наличие в катализаторе меркаптогруппы непосредственно у асимметрич. атома. 149 г (+)- $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{NCH}_3$ , 100 г  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  и 200 мл толуола кипятят 4 часа, через ~12 час. фильтрат кипятят 7 час., разгонкой выделяют (+)- $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  (III), выход 50%, т. кип. 135—137°/9 мм.,  $[\alpha]_D^{20} +12,6^\circ$  (с 8,4;  $\text{CH}_3\text{OH}$ ); хлоргидрат (XГ), т. пл. 113—115°,  $[\alpha]_D^{20} +14,2^\circ$  (с 2,1; вода); аналогично из 151 г (-)- $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{NCH}_3$  получено 52 г (-)- $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  (IV), т. кип. 137—140°/12 мм.,  $[\alpha]_D^{20} -14,4^\circ$  (с 10;  $\text{CH}_3\text{OH}$ ); XГ, т. пл. 115—117°,  $[\alpha]_D^{20} -15,8^\circ$  (с 5; вода). К 50 мл  $\text{CHCl}_3$  и 50 мл  $\text{SOCl}_2$  при охлаждении добавляют постепенно XГ III, кипятят 1 час, разбавляют безводн. эфиром, получают XГ (+)- $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  (V), выход колич., т. пл. 108—111°,  $[\alpha]_D^{20} +25^\circ$  (с 5,2; вода), аналогично из 40 г IV получают 6,5 г XГ (-)- $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  (VI), т. пл. 97—99°. К кипящему р-ру 12 г  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  в 20 мл воды добавляют 12 г V, при стоянии образуется 12,5 г (+)- $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SSO}_3\text{H}$  (VII), т. пл. 195—196° (разл.; из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ),  $[\alpha]_D^{20} +42,5^\circ$  (с 0,4; вода); так же из 6 г VI получено 6 г (-)- $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SSO}_3\text{H}$  (VIII), т. пл. 195° (разл.),  $[\alpha]_D^{20} -42^\circ$  (с 0,5; вода). 4,5 г VII и 20 мл 10%-ной HCl кипятят 30 мин., подщелачивают, извлекают эфиром, разгонкой выделяют 2,1 г I, т. кип. 114—116°/3 мм.,  $[\alpha]_D^{20} +24,7^\circ$  (с 4;  $\text{CH}_3\text{OH}$ ); XГ, т. пл. 160°,  $[\alpha]_D^{20} +42,8^\circ$  (с 0,7; вода), аналогично из 5 г VIII получено 1,8 г II, т. кип. 125—127°/6 мм.,  $[\alpha]_D^{20} -25,6^\circ$  (с 2;  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Л. Яновская

39617. Строение и реакционная способность ароматических углеводородов. II. О реакции азосочетания фенилированных этиленов с хлористоводородным *n*-нитродиазобензолом. Разумовский В. В., Рычкина Е. Ф., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 11, 3143—3148

Исследованы продукты р-ции 1,1-дифенилэтилена (I), 1,1-дифенилпропена (II) и 2-фенилпропена (III) с  $n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl}$  (IV). При взаимодействии I и IV в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  образуется  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{C}(\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2-n)_2$  (V), т. пл. 225° (разл.; из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), при восстановлении которого  $\text{SnCl}_2$  и HCl получается  $n\text{-(NH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4$ . II при р-ции с водн. р-ром IV дает  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2-n$  (VI), выход 8—9%, т. пл. 197,5° (из этилацетата), и 1,1-дифенил-2-*n*-нитрофенилпропанол, т. пл. 184° (из сп.); в уксуснокислом р-ре II и IV образуют нестойкое в-во, являющееся, вероятно,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2-n$  (VII), т. пл. 176°. Из III и IV в уксуснокислом р-ре получаются  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2-n$  (VIII), т. пл. 106° (из петр. эф.), и  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2$  (IX). При взаимодействии в аналогичных условиях IV со спиртом, стильбеном или трифенилэтиленом получены неидентифицируемые продукты. Приведены кривые ИК-спектров V—IX и 1,1-дифенил-2-*n*-нитрофенилэтилена. Сообщение I см. РЖХим, 1955, 3642. Л. Щукина



39618. Исследования в области синтеза диарилдисульфидов. I. Получение ди-(3-нитрофенил)-дисульфида восстановлением 3-нитробензолсульфохлорида красным фосфором в присутствии йода как катализатора. II—IV. Восстановление сульфохлоридов красным фосфором в присутствии йода как катализатора (1—3). V. Восстановление сернистых соединений, родственных арилсульфохлоридам, красным фосфором в присутствии йода как катализатора. VI. VII. Восстановление фенилметансульфохлорида красным фосфором в присутствии йода в качестве катализатора (1, 2). VIII. Каталитическое восстановление динитрофенилдисульфидов. Кавахага (Kawahara Kiyoshi), Якутаку дзасси, J. Pharm. Soc. Japan, 1957, 77, № 9, 959—963, 963—965, 965—968, 969—972, 972—977, 977—979, 980—981, 982—984 (японск.; рез. англ.)

I. Изучается р-ция восстановления (PB)  $\text{RSO}_2\text{Cl}$  (I), где  $\text{R} = 3\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$  (Ia), красным P в присутствии небольшого кол-ва  $\text{J}_2$  до  $\text{RS} - \text{SR}$  (II), где  $\text{R} = 3\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$  (IIa). Р-ция идет по ур-нию:  $2 \text{ Ia} + 2 \text{ P} + 4 \text{ H}_2\text{O} (+ \text{J}_2) = \text{IIa} + 2 \text{ H}_3\text{PO}_4 + 2 \text{ HCl}$ , при оптимальных условиях: 1 г-атом P, 1 моль Ia, 0,01 часть от вычисленного кол-ва (2,5 моля)  $\text{J}_2$ , 80°, 1—1,5 часа. PB I,  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$  (Ib), в тех же условиях, но с меньшим кол-вом P, приводит к II,  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$  (IIb), тогда как дисульфоксида  $\text{RSO}_2\text{SR}$  (III), где  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ , являющегося промежуточным продуктом при восстановлении Ib действием HJ (Ekbohm, Ber., 1891, 24, 335), не образуется. Проведение PB с большим кол-вом P приводит к получению некоторого кол-ва RSH (IV),  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ , наряду с IIb. В то время, как при восстановлении HJ восстанавливающими агентами являются HJ и  $\text{J}_2$ , в предлагаемом методе восстановителем служит только HJ в момент образования.

II. Аналогично действием P в присутствии  $\text{J}_2$  на I получены II (приводятся R в II, выход в %, т. пл. в °C):  $\text{C}_6\text{H}_5$ , 10,5,— (т. кип. 116—118°);  $\text{C}_6\text{H}_5$ , 12,3,— (т. кип. 152°);  $\text{C}_6\text{H}_7$ , 10,5,— (т. кип. 192,5°); — (IIb), 76,8, 61; 4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ , 46,2, 44—46; 2,4,6-( $\text{CH}_3$ ) $_2\text{C}_6\text{H}_2$ , 63,2, 123—124; нафтил-1, 56,2, 88—89; нафтил-2, 12,7, 137—138,5; хинолил-8, 72,6, 203—204. При PB I,  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$  (Iv), получается ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ ) $_2\text{S}$  (Iv), выход 48%, т. пл. 49°. Восстановление I,  $\text{R} =$  тиофенил-2, происходит только при применении вычисленного кол-ва  $\text{J}_2$  и проведением р-ции при более низкой т-ре (выход II,  $\text{R} =$  тиофенил-2,7, 4%, т. пл. 55—56°).

III. I, содержащие заместители, способные восстанавливаться ( $\text{NO}_2$ , галогены, азогруппа), при PB под действием P в присутствии  $\text{J}_2$  превращаются в II без затрагивания указанных заместителей. Приводятся R в II, выход в %, т. пл. в °C, т. пл. исходного I в °C: 2- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ , 71,5, 195, 68—69; 4- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ , 65, 182, 80; 8-нитронафтил-1, 41,5, 215, 161—162; 5-нитронафтил-1, 39,2, 175, 113; 8-нитронафтил-2, 49, 180, 167; 5-нитронафтил-2, 58,8, 180, 125,5; 3,5-( $\text{NO}_2$ ) $_2\text{C}_6\text{H}_3$ , 60,5, 176, 97; 2,5- $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$ , 62, 78, 36, 2,5- $\text{Br}_2\text{C}_6\text{H}_3$ , 75, 105, 70; 4- $\text{JC}_6\text{H}_4$ , 64, 129, 83; 4- $\text{ClC}_6\text{H}_4$ , 60, 70—72, 55—56; 2- $\text{Cl-5-NO}_2\text{C}_6\text{H}_3$ , 63, 146, 91; 4- $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} = \text{NC}_6\text{H}_4$ , 64,5, 164, 124; 3- $\text{HOOC-C}_6\text{H}_4$ , 67, 173, 106; 3- $\text{HOOC-4-NO}_2\text{C}_6\text{H}_3$ , 80,6, 235, 169—171; 3- $\text{HOOC-5-NO}_2\text{C}_6\text{H}_3$ , 63, 239, 170.

IV. PB действием красного P в присутствии  $\text{J}_2$  распространена на I, содержащие группы, способные омыляться: CN,  $\text{CH}_3\text{CONH}$ , —O— и COOR. В зависимости от положения CN-группы одни из них подвергаются гидролизу наряду с восстановлением  $\text{SO}_2\text{Cl}$ -группы, другие же остаются незатронутыми. Из соответствующих I получают II (перечисляются R, выход в %, т. пл. в °C, т. пл. исходного I в °C): 4- $\text{CNC}_6\text{H}_4$ , 67, 173, 106; 2- $\text{NH}_2\text{COC}_6\text{H}_4$  (из I,  $\text{R} = 2\text{-CNC}_6\text{H}_4$ ), 65,8, 232, 67; 4-цианонафтил-1, 57,2, 235—236, 120—121; 4- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ , 62, 44, 42; 2- $\text{CH}_3\text{O-5-ClC}_6\text{H}_3$ , 75, 102,5, 100;

2- $\text{CH}_3\text{O-3,5-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_2$ , 77,2, 167, 93,5; 3- $\text{HOOC-4-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_3$ , 76,4, 211—213, 146—148; 4- $\text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4$ , 10, 47, 44; 4- $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_6\text{H}_4$ , 76, 166—168, 115; 2- $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO-5-ClC}_6\text{H}_3$ , 8,7, 123, 119—120; 2- $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO-5-BrC}_6\text{H}_3$ , 23,2, 125—127, 122—124; 4- $\text{CH}_3\text{CONHC}_6\text{H}_4$ , 73,1, 227, 149.

V. Соединения, содержащие группировки, родственные группе  $\text{SO}_2\text{Cl}$ , также подвергаются PB под действием HJ.  $\text{RSO}_2\text{H}$  (V), сульфенилхлориды,  $\text{RSO}_2\text{NH}_2$  (VI), III и  $\text{RSO}_2\text{NHNH}_2$  (VII) легко восстанавливаются до II. Сульфокислоты и сульфоны могут быть восстановлены лишь в более жестких условиях. Восстановлением  $\text{RSOR}$  (VIII) получают  $\text{RSR}$  (IX) также лишь в достаточно жестких условиях. Предлагаются механизмы р-ций образования II из I, V и VI:  $\text{RSO}_2\text{Cl} \rightarrow \text{RSOCl} \rightarrow \text{RSO}_2\text{H} \rightarrow \text{RSO}_2\text{S}$  II;  $\text{RSO}_2\text{NH}_2 \rightarrow \text{RSO}_2\text{NH} \rightarrow \text{RSO}_2\text{H} \rightarrow \text{RSO}_2\text{S} \rightarrow \text{II}$ ;  $\text{RSO}_2\text{NHNH}_2 \rightarrow \text{RSO}_2\text{H} \rightarrow \text{RSO}_2\text{S} \rightarrow \text{II}$ . Приводятся R, т. пл. V в °C, выход II в %, т. пл. в °C; 4- $\text{ClC}_6\text{H}_4$ , 104, 80, 75; 4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ , 84, 73,3, 46. Указываются R, т. пл. в °C III, выход II в %, т. пл. в °C: 4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ , 77, 85, 46; 3- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ , 123, 89, 81—82; 2,4,6-( $\text{CH}_3$ ) $_2\text{C}_6\text{H}_2$ , 138,5, 90, 123—124; 5-нитронафтил-1, 182, 80, 175; 8-нитронафтил-2, 188, 75, 180; 5-нитронафтил-2, 190, 79, 180; 2,5- $\text{Br}_2\text{C}_6\text{H}_3$ , 120—121, 80, 105; 2- $\text{Cl-5-NO}_2\text{C}_6\text{H}_3$ , 176, 77, 146; 4-цианонафтил-1, 177, 70, 235—236; 4- $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_6\text{H}_4$ , 182,5, 80,5, 166—168; 3- $\text{HOOC-4-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_3$ , 204 (разл.), 82, 208—209. Даются R, т. пл. VII в °C, выход II из VII в %, т. пл. II в °C: 8-нитронафтил-1, 134—135 (разл.), 81, 213—216; 8-нитронафтил-2, 168, 88, 180; 2- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ , 101, 85, 196; 3- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ , 130, 80, 83; 4- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ , 150—152, 89,5, 183. Приводятся R, т-ра в °C и время р-ции в часах, выход II в % из VI, т. пл. II в °C:  $\text{C}_6\text{H}_5$ , 114, 10, 14,4, 58; 4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ , 114, 10, 13, 44. Даются R, т. пл. VIII в °C, выход IX в % из VIII при р-ции в жестких (120—130°, 8 час.) условиях, т. пл. IX в °C или т. кип. в °C/мм:  $\text{C}_6\text{H}_5$ , 70, 54,3, 104/4;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$  (IXa), 133—134,6, 50, 47—50.

VI. Изучается PB Iv до Ivb действием красного P в присутствии  $\text{J}_2$  в качестве катализатора. Под действием образующегося HJ Iv частично превращается (через Iв) в IV,  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$  (IVa), другая часть Iv в то же время подвергается пиролизу с образованием  $\text{SO}_2$  и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$  (X), который действием HJ превращается в  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{J}$  (XI); из IVa и XI образуется IXa. Проводя PB в присутствии теоретич. кол-ва воды, получают IXa с выходом 46% и некоторое кол-во X, XI и  $\text{SO}_2$ ; при увеличении кол-ва воды выход X достигает 80%.

VII. Найдена новая р-ция замещения радикалов в соединениях общей ф-лы  $\text{RSR}'$  (XII). При проведении PB смеси Iv с I,  $\text{R} = 4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$  (Ir), с целью получения XII,  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ ,  $\text{R}' = 4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$  (XIb) (вместе с IXa), была получена смесь IXa и IX,  $\text{R} = 4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$  (IXb). Причина этого в следующем: 4- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}$  (образующийся аналогично X) под действием HJ превращается в 4- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{J}$  (XIII); в то же самое время из Iv (через Iв) образуется IVa; р-цией между IVa и XIII получается XIb, который действием избытка XIII превращается в IXb и XI.

VIII. При гидрировании (в  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 30—50°) IIa, II,  $\text{R} = 2\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$  (IIr), и II,  $\text{R} = 4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$  (IIд), над  $\text{PtO}_2$  только из IIa был получен II,  $\text{R} = 3\text{-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4$  (IIе), с хорошим выходом, тогда как IIr и IIд оказались устойчивыми к восстановлению. При увеличении кол-ва  $\text{PtO}_2$  и к более длительному гидрированию из IIr получили II,  $\text{R} = 2\text{-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4$  (IIж), с небольшим кол-вом IV,  $\text{R} = 2\text{-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4$  (IVб), а из IIд только IV,  $\text{R} = 4\text{-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4$  (IVв). При увеличении кол-ва поглощаемого  $\text{H}_2$  IIг образует в незначительном кол-ве IVв, а IIд — немного IVв и II,  $\text{R} = 4\text{-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4$  (IIз). Следовательно,  $\text{NO}_2$ -группы восстанавливаются избирательно и положение  $\text{NH}_2$ -группы сильно влияет на способ

CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>  
4; 4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>  
8, 7, 128,  
122—124;

родствен-  
под дей-  
RSO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>  
навива-  
гут быть  
ях. Вос-  
(IX) так-  
едлагает  
V и VI:  
ONH<sub>2</sub>—  
NHNH<sub>2</sub>—  
V в °C:  
5; 4-CH<sub>3</sub>  
II, вы-  
NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>  
123—124;  
488, 75,  
120—  
наонаф-  
2, 5, 80,  
208—209.  
%, т. пл.  
213—216;  
85, 196;  
9, 5, 183.  
сах, вы-  
14, 4, 58;  
II в °C:  
(120—  
т. кип.  
133—

ного Р  
од дей-  
щается  
асть Ia  
ваннем  
препре-  
а IXa  
длы, по-  
X, XI  
доси-

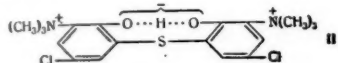
икалов  
роведе-  
делью  
(XIIa)  
X, R =  
лющем:  
(X) под  
(XIII);  
ия IVa;  
ототый  
XI.  
(\*) Па  
(1), над  
H<sub>2</sub>CN<sub>2</sub>  
оказа-  
еличе-  
вании  
льшим  
ко IV,  
погло-  
е IVb,  
едова-  
елью  
пособ-

ность S—S-связи к восстановлению. Эффект отравле-  
ния катализатора (ср. de Smet, Natuurwiss. Tijdschr.,  
1933, 15, 215; Chem. Abstrs, 1934, 28, 3063) ослабляется  
в зависимости от положения заместителя. Приводят-  
ся II, кол-во PtO<sub>2</sub> в %, кол-во поглощенного H<sub>2</sub> в мо-  
лях, время в час., продукт гидрирования, выход в %:  
Пг, 10, 1, 2, Пж, 7 (и незначительные следы IVб);  
Пд, 10, 1, 2, Пз, 2 (и IVв, 11); Па, 2, 6, 6, Пе, 80; Пг,  
10, 6, 25, Пж, 20 (и IVб, 10); Пд, 10, 6, 25, IVв, 80.

В. Скородумов

39619. Об аномальных четвертичных солях о-амино-  
фенолов (семифенолбетаннов). Пфлегер, Вальд-  
ман (Über anomale quartäre Salze von o-Aminophe-  
nolen (Semiphenolbetaine). Pflieger Robert,  
Waldmann Karl), Chem. Ber., 1957, 90, № 11,  
2471—2479 (нем.)

При обработке (2-R-3-R'-5-ClC<sub>6</sub>H<sub>2</sub>S)<sub>2</sub> (I), где  
R = OH, R' = NH<sub>2</sub> (Ia), CH<sub>3</sub>J вместо четвертичной соли  
Ia образуется в-во, по-видимому, имеющее строение  
(II), так как оно окисляется небольшим избытком  
AgOH в среде CH<sub>3</sub>OH в дибетани бис-(2-окси-3-триме-  
тиламмоний-5-хлорфенил)-сульфида, выход 70%, т. пл.  
235° (разл.), изомеризующийся при 185—195°/0,2 мм  
в I (R = CH<sub>3</sub>O, R' = N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) (Iб), т. пл. 110°, синтези-  
рованный метилированием I (R = CH<sub>3</sub>O, R' = NH<sub>2</sub>)  
(Iв) CH<sub>3</sub>J и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в CH<sub>3</sub>OH и превышающий при  
кипячении с CH<sub>3</sub>J в ацетоне в дийодметилат Iб, вы-  
ход 21%, т. пл. 210° (разл.). Кроме того, строение II



согласуется с данными ИК-спектра. Обработкой водн.  
взвеси II влажной Ag<sub>2</sub>O, подкислением смеси HCl и  
упариванием образующегося р-ра получен соответ-  
ствующий II хлорид, выход 85%, т. пл. 225—230°  
(разл.; из сп.). (2-OH-3-R-5-ClC<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>2</sub> (III), где  
R = NH<sub>2</sub>, т. пл. 217° (разл.) [полученный с 80%-ным  
выходом нитрованием III (R = H) в холодной  
CH<sub>3</sub>COOH смесью конц. HNO<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и восстановле-  
нием образующегося III (R = NO<sub>2</sub>), выход 81%, т. пл.  
275° (разл.), SnCl<sub>2</sub> и HCl], при обработке CH<sub>3</sub>J и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>  
в CH<sub>3</sub>OH дает аналогичный II йодид семифенолбетан-  
на бис-(2-окси-3-триметиламмоний-5-хлорфенил)-суль-  
фона, выход 53%, т. пл. 240—243° (разл.; из воды).  
Бис-(2-окси-3-амино-5-хлорфенил)-метан и (2-OH-3-R-5-  
ClC<sub>6</sub>H<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (IV), где R = NH<sub>2</sub> (IVa), также дают  
сходно построенные йодиды семифенолбетаннов бис-  
(2-окси-3-триметиламмоний-5-хлорфенил)-метана (вы-  
ход 45%, т. пл. 214° (разл.), и соответствующего этана,  
выход 60%, т. пл. 192—196° (разл.). Йодиды 4-хлор-  
(V), 4-бром-(VI), 4-метил-(VII), 5-хлор-(VIII) и 6-хлор-  
(IX)-2-триметиламмонийфенолов не образуют семи-  
фенолбетаннов. Кипячением 2 часа бензольного р-ра  
(2-R-4-R'C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S (X) (R = CH<sub>3</sub>O, R' = NO<sub>2</sub>) с AlBr<sub>3</sub> по-  
лучен X (R = OH, R' = NO<sub>2</sub>), выход 81%, т. пл.  
242—244° (из сп.), восстановленный SnCl<sub>2</sub> и HCl в  
HCl·X (R = OH, R' = NH<sub>2</sub>), выход 58%, т. пл. 190—193°  
(разл.; из сп.); ацетат, т. пл. 265° (разл.; из сп.), пре-  
вращенный действием CH<sub>3</sub>J и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в кипящем аце-  
тоне в дийодметилат X (R = OH, R' = N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), выход  
54%, т. пл. 168—173° (разл.; из сп.). Бис-(2-окси-4-  
нитро-5-хлорфенил)-сульфид восстановлен SnCl<sub>2</sub> и HCl  
в амин, т. пл. 185° (из эф.). 1 моль аминофенола,  
3 моля CH<sub>3</sub>J и 1 моль Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> кипятят 10 час. в CH<sub>3</sub>OH,  
добавляя периодически CH<sub>3</sub>J, отгоняют р-ритель, оста-  
ток размешивают с ацетоном и отделяют [указаны вы-  
ход в % и т. пл. в °C (разл.)]: V, 87, 185; VI, 77,  
206—207; VII, 53, 195—197; VIII, 72, 198—199; IX, 67,  
186—188; продукт аналогичной р-ции I кипятят с из-  
бытком 80%-ного CH<sub>3</sub>OH, добавляют до растворения

в-ва 2 н. HCl и получают II, 58, 235—240 (разл.). Вос-  
станавливают I (R = CH<sub>3</sub>O, R' = NO<sub>2</sub>) SnCl<sub>2</sub> и HCl и  
выделяют Iв, выход 87%, т. пл. 166—167° (из CH<sub>3</sub>OH).  
Аналогично из IV (R = NO<sub>2</sub>) получают IVa, выход  
82%, т. пл. 204—206° (разл.); диацетат, т. пл. 230°;  
дийодид, т. пл. 215° (разл.).

Д. Витковский

39620. Синтезы арилмеркаптоацетиленов. Анджел-  
летти, Монтанари, Негрини (La sintesi degli  
aril-mercaptoacetileni. Angeletti Enrico,  
Montanari Fernando, Negrini Adriana),  
Gazz. chim. ital., 1957, 87, № 10, 1115—1124 (итал.)

Описано получение арилмеркаптоацетиленов  
CH≡CSC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>R (Ia—ж; где а R = H, б R = o-CH<sub>3</sub>,  
в R = n-CH<sub>3</sub>, г R = n-CH<sub>3</sub>O, д R = o-Cl, е R = n-Cl,  
ж R = n-NO<sub>2</sub>), дегидрогалогенированием соответствую-  
щих *цис*-(IIa—ж) или *транс*-(IIIa—ж)-1-бром(хлор)-  
2-арилмеркаптоэтиленов. IIa—ж, содержащие примесь  
до 25—35% IIIa—ж, могут быть получены перегон-  
кой в вакууме соответствующих α,β-дибромэтиларил-  
сульфидов, CH<sub>2</sub>BrCHBrSC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>R (IVa—ж); при непосред-  
ственном действии спирт. р-ров щелочей на IV—ж  
получаются эфиры этиленовых спиртов ROCH=CHSCAr.  
К р-ру 0,05 моля IIa в 30 мл спирта посте-  
пенно приливают 0,25 моля KOH в 0,1 л спирта, раз-  
мешивают 1 час., разбавляют водой и извлекают петр.  
эфиром Ia, выход 60%, т. пл. 86—88°/14 мм,  
61—62°/5 мм; Ag-соль, т. пл. 141—143° (разл.); Hg-соль,  
т. пл. 136—138° (из сп.), или к р-ру NaNH<sub>2</sub> (из 1,26 г  
Na) в 60 мл жидкого NH<sub>3</sub> постепенно добавляют в  
токе N<sub>2</sub> 0,05 моля IIIa и выделяют как обычно Ia, вы-  
ход 42%. Аналогично из IIб—ж или IIIб—ж получают  
(указаны в-во, т. кип. в °C/мм и т. пл. в °C Ag- и  
Hg-солей): Iб, 76—77/3, 167, 137—139 (из сп.); Iв,  
77—79/3, 165—166, 145—146 (из сп.); Iг, 101—102/4, —,  
202—204 (из водн. диоксана); Id, т. пл. 74—75, 168  
(разл.), 232—234 (из сп.); Iе, 85—86/3, —, 207 (из ди-  
оксана); Iж, 75—76/3, —, 159—161 (из сп.). Фенил-  
(т. кип. 146—148°/15 мм), о-толил-(т. кип. 157—  
159°/19 мм) или п-толил (т. кип. 158—159°/6 мм)-  
β-оксэтилсульфиды хлорируют SOCl<sub>2</sub> в C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N в со-  
ответствующие (далее всюду указаны т. кип. в °C/мм)  
арил-β-хлорэтилсульфиды (126—128/15, 138—140/17 и  
144—145/18), дегидрогалогенируемые в фенил-(94/25),  
о-толил-(98—100/15) и п-толил-(102—104/16)-винил-  
сульфиды, которые броммируют р-ром Br<sub>2</sub> в CHCl<sub>3</sub>, про-  
дукты перегоняют в вакууме и получают IIa, 109—  
113/4,5; IIб 116—126/3, или IIв 114—123/3; аналогично  
получают Пг, 148—162/5; Пд, т. пл. 65—80°, и Пе  
131—145/4. Р-р 0,05 моля α,β-дибромэтилфенилсульфи-  
да в 0,1 л спирта или изо-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH кипятят 1 час с  
0,055 моля KOH в 50 мл спирта и выделяют 1-этокси-  
(139—141/14) или 1-изопропокси-(149—151/20)-2-фенил-  
меркаптоэтилены.

Д. Витковский

39621. Синтез и свойства некоторых замещенных  
фенил-ω-(N,N-диалкиламино)-алкилсульфидов. Цюц,  
Болдун (The synthesis and properties of some  
substituted phenyl ω-(N,N-dialkylamino)-alkyl sulfi-  
des. Schuetz Robert D., Baldwin Roger A.),  
J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 1, 162—164 (англ.)  
Реакцией замещ. тиофенолов с ω-диалкиламино-  
алкилхлоридами и γ-морфолино- или γ-пиперидинопро-  
пилхлоридами синтезированы обладающие местноане-  
стезирующими свойствами арил-N,N-диалкиламино-  
алкилсульфиды (Ia—е), (IIa—г), (IIIa—е), (IVa—г) и  
(Va—в). Аналогичные соединения (VIa—ж), выделе-  
нные в виде йодметилатов (IМ) или хлоргидратов  
(ХГ) ацетильных производных, получены из амино-  
тиофенолов. К кипящему р-ру 0,15 моля n-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SH и  
0,5 моля NaOH в 80 мл воды приливают по каплям  
0,1 моля ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> в 0,1 л воды, кипятят  
2 часа, продукт извлекают эфиром, обрабатывают  
HCl и выделяют ХГ Iб, выход 78%, т. пл. 123—124,5°





Описан улучшенный метод получения  $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$  (I) и ее превращение в  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_3\text{H})_2$  (II). 76 г  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$  и 260 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  нагревают 4 часа при 145°, выливают на лед и извлекают эфиром дихлорангидрид I, выход 24%, т. пл. 102–104°, диамид, т. пл. 241–242°. 25,6 г Na-соли I, 13,4 г  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , 1,3 г  $\text{CuSO}_4$  и 190 мл воды кипятят 6 час., подкисляют HCl, вытесняют воздухом  $\text{SO}_2$ , фильтруют, р-р выливают при 0° в 44,5 г хлористого S-бензилизотиурония в 0,2 л воды и выделяют S-бензилизотиурониевую соль II (III), выход 66%, т. пл. 240–241° (разл.; из 50%-ного сп.); р-р III в 50%-ном спирте пропускают через катионообменную смолу, нейтрализуют NaOH и выделяют Na-соль II, которую нагревают с  $\text{PCl}_5$  и получают трихлорангидрид II, т. пл. 114–116° (из петр. эф.).

Л. Шуккина

39624. Действие сульфата натрия на красители Стенхауза. Мак-Гауан, Пейдж (Action of sodium sulphate on Stenhouse dyes. McGowan J. C., Page F. M., Chemistry and Industry, 1957, № 51, 1648 (англ.))

Хлоргидрат красителя Стенхауза ( $\text{ArNHCH}=\text{CHCN}=\text{C}(\text{OH})\text{CH}=\text{NAr}+\text{Cl}^-$  ( $\text{Ar}=\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$  или  $m\text{-ClC}_6\text{H}_4$ ) при нагревании с р-ром  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  распадается на соответствующий  $\text{ArNH}_2$  и в-во,  $\text{ArC}_6\text{H}_4\text{SNO}_2\text{Na}$ , вероятно, имеющее строение, отвечающее ф-ле  $\text{ArN}=\text{CHC}(\text{OH})=\text{CHCN}=\text{CHSO}_3\text{Na}$  (I), но не  $\text{CH}=\text{CHOCN}=\text{CCH}(\text{NHAr})\text{SO}_3\text{Na}$  (II), где  $\text{Ar}=\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}=\text{Na}^+$  (IIa) или  $\text{Ar}=\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}=\text{Na}^+$  (IIб); IIa и б получают при р-ции соответствующих анилов фурфуральдегида с  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  и превращаются при нагревании в воде в II,  $\text{Ar}=\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}=\text{H}_3\text{N}^+\text{C}_6\text{H}_5$ , т. пл. 102° (разл.; из воды), и II,  $\text{Ar}=\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}=\text{H}_3\text{N}^+\text{C}_6\text{H}_4$ , т. пл. 101° (разл.).

Д. Витковский

39625. Новая группа соединений с эстрогенным действием. Далева, Данчев, Иванов (Новая группа соединений с эстрогенно действие. Далева Д., Данчев Д., Иванов Н.), Научни тр. Висш. мед. ин-т «В. Червенков». Фармацевт. фак., 1954 (1956), 1, № 2, 19–24 (болг.)

С целью исследования эстрогенного действия производных индана р-цией 2,3-дифенилиндана в бензольном р-ре с  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$  синтезирован 1,2,3-трифенилинданол-1, выход 90%, т. пл. 159° (из сп.).

Л. Шуккина

39626. Об 1-оксн-1-(гидринденил)-5-аминоалканах. Пфлегер, Рауэр (Über 1-Hydroxy-1-(hydrindenyl)-[5]-2-amino-alkane. Pfeleger Robert, Rauer Kurt), Chem. Ber., 1957, 90, № 8, 1500–1512 (нем.)

В поисках новых физиологически активных в-в синтезированы, исходя из 5-хлорацетилгидриндена (I) и 5-(α-бромпропионил)-гидриндена (II), через аминокетоны общей ф-лы  $\text{C}_9\text{H}_9\text{SOCHRR}'$  (IIIa–e; где  $\text{R}=\text{H}$ ,  $\text{R}'=\text{NHCH}_3$ ; б  $\text{R}=\text{CH}_3$ ,  $\text{R}'=\text{NHCH}_3$ ; в  $\text{R}=\text{H}$ ,  $\text{R}'=\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ; г  $\text{R}=\text{CH}_3$ ,  $\text{R}'=\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ; д  $\text{R}=\text{H}$ ,  $\text{R}'=\text{NH}_2$ ; е  $\text{R}=\text{CH}_3$ ,  $\text{R}'=\text{NH}_2$ ) соответствующие аминоспирты  $\text{C}_9\text{H}_9\text{SOCH}(\text{OH})\text{CHRR}'$  (IVa–e; обозначения те же). IVд–е получены соответственно через 5-фталмидоацетилгидринден (V) и 5-(α-фталмидопропионил)-гидринден (VI), затем далее через 5-фталмидоацетилгидринден (VII) и 5-(α-фталмидопропионил)-гидринден (VIII). Действием  $\text{SOCl}_2$  IVв превращен в 1-(гидринденил)-5-1-хлор-диэтиламиноэтан (IX), а последний дал 1-(гидринденил)-5-2-диэтиламиноэтан (X) и 1-(гидринденил)-5-1,2-бис-(диэтиламино)-этан (XI). Восстановлением по Клемменсену из IIIв, а также из IIIа, IIIд, I или 5-ацетилгидриндена (XII) образовался 5-этилгидринден (XIII), а из IIIг, IIIб, IIIе, II или 5-пропионилгидриндена (XIV) — 5-пропилгид-

ринден (XV). Эритро-строение IVб показано следующими превращениями: IVб в 1-(гидринденил-5)-1-хлор-2-метиламинопропан (XVI), и XVI в трео-1-(гидринденил-5)-2-метиламинопропанол-1 (XVII); XVII в XVI; N-н-нитробензоильных производных IVб и XVII (соответственно XVIII и XIX) в трео-О-(n-нитробензоил)-XVII (XX); XX в XIX. К р-ру 48 г гидриндена и 51 г  $\text{ClCH}_2\text{COCl}$  в 320 мл  $\text{CS}_2$  при 0° за 45 мин. прибавили 60 г  $\text{AlCl}_3$  и через 15 мин. смесь кипятили 4 часа; выделен I, выход 80%, т. кип. 171°/11 мм, т. пл. 60,5° (из петр. эф.); оксим, т. пл. 104° (из водн. сп.). Кипячением с  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  (30 мин.) I превращен в 5-анилиноацетилгидринден, т. пл. 133–134° (из сп.). Аналогично I получен II, выход 78%, т. кип. 175°/10 мм, т. пл. 74,5° (из сп.); метил-(гидринденил-5)-глиоксальдиоксим (выход 14%), т. пл. 222–223° (разл.; из водн. сп.). Из II и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  (1 час, кипячение) образовался 5-(α-анилинопропионил)-гидринден, выход 44%, т. пл. 94° (из сп.); хлоргидрат, т. разл. 211,5–212°. При окислении 2 г I или II действием р-ра 10 г NaOH в 1 мл  $\text{Br}_2$  в 70 мл воды (3 часа, 20°) получена гидринденкарбоновая-5-к-та, т. пл. 183° (из бzl.). Из I или II и различных аминов в диоксане или эфире синтезированы IIIа–г (см. ниже). Р-р 30 г I в 120 мл  $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$  обработан 33 г фталмида К (2 часа, 20°); выделен V, выход 81%, т. пл. 175–175,5° (из бzl.). Аналогично из II получен VI, выход 71%, т. пл. 99,5–100° (из сп.). При нагревании 5 г V с 35 мл 10%-ного KOH (10–15 мин., 100°) и подкислении образовался VII, выход 83%, т. пл. 168,5° (разл.; из дихлорэтана). Аналогично, из VI получен VIII, выход 90%, т. пл. 184–185° (разл.; из ацетона). При кипячении VII и VIII с 20%-ной HCl (2 часа) образовались хлоргидраты IIIд и IIIе. Получены следующие III (перечислены III, продолжительность р-ции в часах, т-ра р-ции в °C, выход в %, т. кип. в °C/мм, т. пл. хлоргидрата в °C): IIIа, 1, 0, —, —, 219–220 (разл.); IIIб, 2, 0, 80, 165/9, 215–216; IIIв, 12, 20, 76, 187/15, 147,15–148,5 (кислый оксалат, т. пл. 124,5–125,5°); IIIг, 48, 20, 82, 187/15, 170–171,5°; IIIд, —, —, —, 194 (71%); IIIе, —, —, —, 236 (разл.; 85%). Из хлоргидратов III при гидрировании с Pd в  $\text{CH}_3\text{OH}$  получены следующие IV (перечислены IV, выход хлоргидрата в %, т. пл. хлоргидрата в °C, т. кип. основания в °C/мм, т. пл. основания в °C, т. пл. O,N-бис-п-нитробензоильного производного в °C, т. пл. хлоргидрата O-бензоата в °C): IVа, 82, 124–125,5, 177/13, 132–132,5, 167, —; IVб, 84, 208–209, 171/8, 113, 182–183, —, (XVIII, т. пл. 170° (из  $\text{iso-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ )); IVв, 80, 124–126, 187/15, —, —, 166; IVг, 82, 185–186, 188/15, —, —, 162–164; IVд, 81, 215 (разл.), —, 130 (разл.), 166, —; IVе, 87, 181,5–182, —, 132,5–133, 160,5–161, —. При кипячении (17 час.) смеси 25 г V, 50 мл 48%-ной HBr и 50 мл лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  образовался бромгидрат IIIд (XXI), выход 90%, т. пл. 192,5°. Аналогично получен бромгидрат IIIе (XXII), выход 87%, т. пл. 230° (разл.). XXI и XXII не удалось восстановить в IVд–е. К смеси 25 мл  $\text{SOCl}_2$  в  $\text{CHCl}_3$  прибавлено 15 г IVв и через 3,5 часа, после обычной обработки, получен хлоргидрат IX, выход 65%, т. пл. 128°. Щел. гидролизом IX превращен в IVв. При каталитич. гидрировании в  $\text{CH}_3\text{OH}$  с Pd хлоргидрат IX дал хлоргидрат X, выход 90%, т. пл. 157–157,5°; X, т. кип. 158,5°/14 мм. Из 7,5 г хлоргидрата IX и 18 мл  $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  в 15 мл спирта (8 час., кипячение) получен XI, выход 92%, т. кип. 178–182°/13 мм; дихлоргидрат, т. пл. 204–205°. Восстановлением по Клемменсену из IIIа, IIIа, IIIд, I и XII получен XIII, т. кип. 92°/13 мм, с выходами соответственно 67, 53, 51, 63 и 77%, а из IIIг, IIIб, IIIе, II и XIV получен XV, т. кип. 106°/13 мм, с выходами 69, 68, 77, 70 и 81%. При действии  $\text{SOCl}_2$  в  $\text{CHCl}_3$  хлоргидрат IVб дал хлоргидрат XVI, выход 93%, т. разл. 214°.



К р-ру 8 г хлоргидрата XVI в 80 мл воды прибавлен р-р 16 г КОН в 50 мл воды и 80 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  и смесь кипятит 1 час; выделен XVII, выход 73%, т. пл. 104° (из водн.  $\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ); хлоргидрат, т. пл. 202—203°; XIX, т. пл. 185° (из  $\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ). Действием  $\text{SOCl}_2$  XVII превращен в XVI с выходом 91%. При нагревании с конц.  $\text{HCl}$  (15 мин., 50°) XVIII дал хлоргидрат XX, выход 84%, т. пл. 207° (разл.). С выходом 73% хлоргидрат XX получен при пропускании  $\text{HCl}$  (газа) в р-р XIX в диоксане. Р-р 0,3 г хлоргидрата XX в 30 мл воды вылит в 15 мл 12%-ного водн.  $\text{NH}_3$ ; образовалось 77% XIX.

А. Берлин

**39627. Имины ди- и поликетонов. I. 2-фенилиндандион-1,3.** Ванат Г. Я., Фрейманис Я. Ф., Закне Г. Ф., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 9, 2509—2514

В продолжение прежней работы (РЖХим, 1955, 34451) действием  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  (I) в лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (II) на 2-фенилиндандион-1,3 (III) получен моноимин III (IV) и изучены его свойства. Предполагается, что I взаимодействует с енольной формой III с образованием 3-амино-2-фенилиндан-2-она-1, который тотчас перегруппировывается в IV. Предложенный механизм р-ции подтверждается отсутствием димина (IV труднее енолизируется), а также невозможностью иминировать 2,2-дифенил-бис-фенилиндандион-1,3 (V) и 2,2-дибензилдандион-1,3. При нагревании с минер. к-тами IV гидролизуется до III, к щелочам более устойчив. IV, по-видимому, существует только в кетиминной форме, так как не дает обычных р-ций на  $\text{NH}_2$ -группу. При действии  $\text{Br}_2$  на IV в II образуется 2-бром-III, т. пл. 104°, а при действии  $\text{HNO}_3$  на эфирный р-р IV образуется 2-нитро-III, т. пл. 122°. С  $\text{NH}_2\text{OH}$  (VI) IV дает одновременно моно- (VII) и диоксим (VIII), которые при нагревании до 100° изменяют свою т-ру плавления, что связано, по-видимому, со взаимным переходом их *син*- и *анти*-форм. При действии на IV  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  (IX) получен фенилмин III (X). Окислением IV превращается в V. 5 г III в 50 мл II и 20 г I кипятят 20 мин. и отфильтровывают IV, выход 85%, т. пл. 260°. 10 г IV в II и 6,5 г  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  (XI) нагревают до растворения, прибавляют еще 3,5 г XI, выливают в воду: выход неочищ. VIII 10,1 г, т. пл. (после высушивания при 100°) 223—224° (из сп.); фильтрат обрабатывают разб.  $\text{NaOH}$ , из вытяжки осаждают  $\text{HCl}$  (к-той) (1:1) VII, т. пл. 116—117°; после высушивания при 100° т. пл. 152—153°. 5 г IV, 4,2 г IX и 30 мл II кипятят 7 час. и фильтруют; из фильтрата получен X, т. пл. 222° (из сп.). Из 2 г IV в 10 мл II и 0,8 г изобутиламина получают мол. соединение (MC) изобутиламина III (XII) с IV; MC кипятят с р-ром  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и отфильтровывают XII, т. пл. 191° (из сп.), при 180° спекается.

Г. Крюкова

**39628. Аутоокисление многоядерных частично гидрированных ароматических углеводородов. Сообщение II. Аутоокисление гексагидрофлуорена. Трейбс, Хейнер** (Zur Autoxydation mehrkerniger, partiell hydrierter Aromaten. II. Die Autoxydation des Hexahydrofluorens. Treibs Wilhelm, Heyner Eckehard), Chem. Ber., 1957, 90, № 10, 2285—2290 (нем.)

При пропускании  $\text{O}_2$  (120—130 час., 45—50°) в 1,2,3,4,10,11-гексагидрофлуорен (I) образуется с 76%-ным выходом 11-гидроперекись I (II), т. кип. 103—107°/0,001 мм,  $n_D^{20}$  1,5614,  $d_4^{20}$  1,1350; при более длительном окислении I и разбавлении образующегося р-ра при —75° петр. эфиром получается 11-перекись I (III), выход 20%, т. пл. 128,5° (из петр. эф.). II и III при нагревании превращаются в 1,2,3,4-тетрагидрофлуорен, т. пл. 56,5° (из петр. эф.), получающийся с лучшим выходом при восстановлении II KJ в

среде  $\text{CH}_3\text{COOH}$  или  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  в водно-метанольном р-ре или при нагревании III с  $\text{CH}_3\text{COOH}$  или 15%-ным метанольным р-ром КОН. При восстановлении II в эфире над Pt (из  $\text{PtO}_2$ ) или при расщеплении III Na в горячем ксилоле получается неустойчивый к к-там 1,2,3,4,10,11-гексагидрофлуорен-11 (IV), т. пл. 74° (из петр. эф.), который при нагревании (6 дней, 70°) в смеси с II дает III. II метилируется  $\text{CH}_3\text{N}_2$  в циклогексане (2 дня ~ 0°) в 11-метилперекись I, выход 65,2%, т. кип. 68°/10<sup>-4</sup> мм,  $n_D^{20}$  1,5307,  $d_4^{20}$  1,0722, превращающаяся при хранении в IV; при р-ции II при 0° с  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$  или  $\text{CH}_3\text{COCl}$  в  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$  образуются 12-бензоилокси- (V) [выход 47,4%, т. пл. 108,3° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ )] и 12-ацетокси- (VI) (т. кип. 105—107°/0,01 мм,  $n_D^{20}$  1,5537)-гексагидроксантины. Строение II подтверждено его превращением при действии  $\text{HClO}_4$  в среде  $\text{CH}_3\text{COOH}$  в 2-(о-оксибензил)-циклогексанон-1, т. пл. 118° (из петр. эф.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 208° (из толуола), образующийся также при щел. гидролизе V или VI и превращающийся при обработке метанольным р-ром  $\text{HCl}$  (см. Criegee R., Schnorrenberg W., Liebigs Ann. Chem., 1948, 560, 146) в 12-метоксигексагидроксантин, выход 95%, т. кип. 99—100°/0,6 мм,  $n_D^{20}$  1,5406, а при восстановлении эфирным р-ром  $\text{LiAlH}_4$  образуется 2-(о-оксибензил)-циклогексанол-1, выход 71%, т. кип. 137°/0,01 мм,  $n_D^{20}$  1,5441. Строение всех синтезированных в-в подтверждено также данными УФ-спектров. Сообщение I см. РЖХим, 1958, 39527. Д. Витковский

**39629. Полициклические ароматические углеводороды. Часть V. Новый метод синтеза производных 3,4-бензфлуорена.** Виг, Ганди, Гулати (Polynuclear aromatic hydrocarbons. Part V. A new route to 3:4-benzfluorene derivatives. Vig O. P., Gandhi R. P., (Miss), Gulati R. K.), J. Indian Chem. Soc., 1957, 34, № 4, 281—285 (англ.)

Незначительные изменения известного метода (РЖХим, 1955, 26180), позволили авторам впервые синтезировать 2-метил-(Ia) и 2,4-диметил-3,4-бензфлуорен (Ib). С этой целью из инданона-1 (II) синтезируют 2-аллил-III (III), который конденсируют с  $\text{C}_6\text{H}_6$  и превращают в 2-[ $\beta$ -метил- $\beta$ -(фенил)-этил]-II (IVa); гидрирование IVa приводит к соответствующему инданолу-1 (Va). Va циклизуют ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 0°) в 2-метил-1,2,10,11-тетрагидро-3,4-бензфлуорен, (VIa), который дегидратируют до Ia. Ib синтезирован аналогично через 2-[ $\beta$ -метил- $\beta$ -(*n*-толил)-этил]-инданол-1 (IVb) (получен из III и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ ), соответствующий инданол-1 (Vb) и производное бензфлуорена (VIb). Пара-строение IVb подтверждено окислением его в смесь фталевой и терефталевой к-т и отсутствием в продуктах окисления изофталевой к-ты. К р-ру 3,8 г К в 200 мл трет- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$  добавляют 12,8 г II, оставляют на 12 час., добавляют 18 г  $\text{C}_3\text{H}_5\text{J}$ , оставляют на 1 час., кипятят 8 час., добавляя воду и выделяют III, выход 60%, т. кип. 140—145°/15 мм,  $n_D^{17}$  1,5608; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 161—162° (из этилацетата); семикарбазон (СК), т. пл. 187—188° (из сп.). К 100 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$  (без тиофена) при 0—50° добавляют 13 г  $\text{AlCl}_3$  и 8 г III, через 5 час. (0—5°) выделяют IVa, выход 69%, т. кип. 197—200°/8 мм,  $n_D^{17}$  1,5862; СК, т. пл. 162—163° (из сп.). 7 г IVa восстанавливают  $\text{LiAlH}_4$  (кипятят 2 часа), выход Va 90%, т. кип. 190—195°/10 мм. К 5 г Va добавляют при 0° 5 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , через 3 часа (0°) выливают на лед и получают VIa, выход 65%, т. кип. 160—165°/10 мм. 2 г VIa дегидрируют над 30%-ным Pd/C (0,2 г, 300—320°, 4 часа) и выделяют Ia, т. пл. 95—96° (из сп.); пикрат, т. пл. 109—110° (из сп.). Ib, т. пл. 64—65° (пикрат, т. пл. 96—97°), получен из III через IVb (выход 90%, т. кип. 238—242°/10 мм,  $n_D^{19}$  1,5844; ДНФГ, т. пл. 80°), Vb (выход 88%, т. кип. 220°/15 мм)

VI6 (выход 65%, т. кип. 195°/15 мм). Часть IV см. РЖХим, 1958, 32448. И. Леви

39630. Бромирование 2,7-диоксинафталина. Кук, Джонсон, Оуэн (Bromination of 2:7-dihydroxynaphthalene. Cooke R. G., Johnson B.L., Owen W. R.), Chemistry and Industry, 1957, № 50, 1623—1624 (англ.)

При бромировании 2,7-диоксинафталина (I) получают в основном 1,6-дибром-2,7-диоксинафталин (II), т. пл. 162—163°, и немного 1,8-дибром-2,7-диоксинафталина (III), т. пл. 186—187°; оба изомера восстанавливаются  $\text{SnBr}_2 + \text{CH}_3\text{COOH}$  в 3-бром-2,7-диоксинафталин (IV), т. пл. 191—192°. I с 3—4 молями  $\text{Br}_2$  и последующим восстановлением  $\text{Sn} + \text{HBr}$  (к-та) в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  дает 3,6-дибром-2,7-диоксинафталин, т. пл. 189—190°. Так как при бромировании IV получают только II, авторы предполагают при восстановлении изомеризацию III в II.

Г. Брегман

39631. О реакции между N-бромсукцинимидом и некоторыми арилукусными кислотами. Панайотов (On the reaction between N-bromosuccinimide and certain arylacetic acids. Panayotov Ivan M.), Докл. Болг. АН, 1957, 10, № 2, 137—140 (англ.; рез. русск.)

Изучена р-ция между N-бромсукцинимидом (I) и  $\text{ArCH}_2\text{COOH}$  (II) [всюду  $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$  (а),  $\alpha$ -нафтил (б) и  $\beta$ -нафтил (в)] в органич. р-рителях и воде. В первом случае образуются соответствующие  $\text{ArCH}(\text{Br})\text{COOH}$  (IIIа—в); в водн. среде из IIIа получается смесь о- (IV) и п- $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{COOH}$  (V), а IIIб и IIIв осмолняются. Различный результат р-ции I с II объясняется тем, что в первом случае р-ция протекает с участием свободных радикалов, а во втором случае имеет место полярный или ионный механизм. В качестве р-рителей применялись  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$  и циклогексан. Выход IIIа при I:IIа 1:1) 73—86,5% (определен по кол-ву образовавшейся после гидролиза  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHONHCOOH}$  (VI), так как смесь IIIа с Па трудно разделить). При избытке I (2:1) выход IIIа падает до 56,9%, и в продуктах гидролиза найдено 2,5%  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCOON}$ , образующийся, вероятно, из  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CBBr}_2\text{COON}$ . 0,01 моля IIа и 0,01 моля I в  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  кипятили 5 час., от фильтрата отгоняли  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ , остаток кипятили 1 час с 3 г КОН в 15 мл воды и выделяли VI, рассчитанный выход IIIа 86%. Аналогично в  $\text{CCl}_4$  получены IIIб, выход 86,5%, т. пл. 140—140,5°, и IIIв, выход 86,5%, т. пл. 160—161°. При бромировании в  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  и  $\text{CH}_3\text{COOH}$  IIIб—в осмолняются. 0,01 моля IIа и 0,01 моля I в 40 мл воды кипятили 1—1,5 часа, экстрагировали эфиром и после отгонки эфира остаток кипятили с  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ; выделены Ва-соли IV и V, из которых получены IV, т. пл. 103—104°, и V, т. пл. 191—192°.

Г. Крюкова

39632. Хлорметилирование этиленовых спиртов и образование производных тетрагидропирана. Колонж, Буад (Chlormethylation des alcools ethyleniques. Passage a la serie tetrahydropyrannique. Colonge Jean, Boide Paul), Colloq. internat. Centre nat. rech. scient., 1957, 64, 171—176 (франц.)

При хлорметилировании  $\beta$ -этиленовых спиртов  $\text{RCH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{R}'\text{OH}$  образуются производные тетрагидропирана  $\text{RCHCHClCH}_2\text{CH}_2\text{CHR}'\text{OCH}_2$  (I). Описано получение I ( $\text{R} = \text{R}' = \text{H}$ ), выход 50%, I ( $\text{R} = \text{H}$ ,  $\text{R}' = \text{CH}_3$ ), выход 55%, т. кип. 158—159°,  $n_D^{20}$  1,4550,  $d_4^{18}$  1,052, и I ( $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{R}' = \text{H}$ ) (Iа), выход 80%, т. кип. 76°/13 мм,  $n_D^{20}$  1,4622,  $d_4^{20}$  1,059. При обработке Iа К в гликоле получен 3-этил-5,6-дигидропиран, выход 82%, т. кип. 138°,  $n_D^{22}$  1,4490,  $d_4^{22}$  0,900. Этиленовые спирты с иным расположением двойной связи образуют в аналогичных условиях соответствующие

хлорметилловые эфиры. Описаны  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2\text{Cl}$  (выход 68%),  $\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{C}_6\text{H}_{11})\text{OCH}_2\text{Cl}$  (II) (выход 84%, т. кип. 87°/16 мм,  $n_D^{18}$  1,4418,  $d_4^{18}$  0,942),  $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{Cl}$  (выход 32%, т. кип. 158—160°) и  $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{Cl}$  (выход 50%, т. кип. 164°/25 мм,  $d_4^{26}$  0,919). При гидролизе II получены I ( $\text{R} = \text{H}$ ,  $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_{11}$ ) и  $\text{CH}_2\text{OCH}(\text{C}_6\text{H}_{11})\text{CH}=\text{CH}_2$ , т. кип. 149°/16 мм,  $n_D^{21}$  1,4410,  $d_4^{21}$  0,855. А. Травин

39633. Хлорметилирование  $\beta$ -арилэтанолов и образование производных изохромана. Колонж, Буад (Chlormethylation des  $\beta$ -arylcarbinols et passage a la serie de l'isochromanne. Colonge Jean, Boide Paul), Colloq. internat. Centre nat. rech. scient., 1957, 64, 177—193. Discuss., 194—195 (франц.)

При хлорметилировании  $\text{ArCH}_2\text{CH}(\text{R})\text{OH}$  в зависимости от т-ры р-ции образуются или соответствующие хлорметилловые эфиры  $\text{ArCH}_2\text{CH}(\text{R})\text{OCH}_2\text{Cl}$  (I) или продукты их циклизации — производные изохромана. Описано получение I ( $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R} = \text{H}$ ;  $\text{Ar} = 4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $\text{R} = \text{H}$ ;  $\text{Ar} = \alpha$ -нафтил,  $\text{R} = \text{H}$ ), изохромана (II), 7-метил-II (III), 5,8-диметил-II (IV), 3-метил-II (V) и 5,6-бензо-II (VI). При действии  $\text{SeO}_2$  II—IV превращаются в изохроманоны-1. При взаимодействии последних с  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$  образуются 1-( $\beta$ -оксипропил)-2-( $\alpha$ -оксипропил)-бензол (VII), 4-метил-VII, 3,6-диметил-VII, 5,6-бензо-VII и 1-( $\beta$ -оксипропил)-2-( $\alpha$ -оксипропил)-бензол. Циклодегидратация указанных выше первично-третичных гликолей приводит соответственно к 1,1-диэтил-II (VIII), 7-метил-VIII, 5,8-диметил-VIII, 5,6-бензо-VIII и 3-метил-VIII. При р-ции II—VI с р-ром  $\text{HBr}$  в лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  получены 1-бромметил-2-( $\beta$ -бромэтил)-бензол (IX), 5-метил-IX, 3,6-диметил-IX, 3,4-бензо-IX и 1-бромметил-2-( $\beta$ -бромпропил)-бензол. Дибромиды образуют с  $\text{CH}_3\text{COOAg}$  соответствующие диацетаты, омылением которых получены 1-оксиметил-2-( $\beta$ -оксипропил)-бензол (X), 5-метил-X, 3,6-диметил-X, 3,4-дибензо-X и 1-оксиметил-2-( $\beta$ -оксипропил)-бензол. При взаимодействии II—V с  $\text{CH}_3\text{COCl}$  получены 1-хлорметил-2-( $\beta$ -ацетоксиэтил)-бензол (XI), 5-метил-XI, 3,6-диметил-XI и 1-хлорметил-2-( $\beta$ -ацетоксипропил)-бензол (ср. пред. реф.).

А. Травин

39634. 2-пироны. XXVII. 4-метил-6-алкилпироны-2. Уайли, Эстерл (2-Pyrones. XXVII. 4-Methyl-6-alkyl-2-pyrones. Wiley Richard H., Esterle J. G.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 10, 1257—1259 (англ.)

Изучено получение 6-алкиламещ. 4-метилпирона-2

$\text{RC}=\text{CHC}(\text{CH}_3)=\text{CHCOO}$  [Iа—ж, где а  $\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9$ , б  $\text{R} = \text{изо-C}_4\text{H}_9$ , в  $\text{R} = \text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)=\text{CH}$ , г  $\text{R} = \text{C}_5\text{H}_{11}$ , д  $\text{R} = \text{изо-C}_5\text{H}_{11}$ , е  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_{13}$ , ж  $\text{R} = \text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ ] из  $\beta$ -метилглутаконового ангидрида (II). Промежуточный ацил- $\beta$ -метилглутаконовый ангидрид не требует предварительной очистки и выделения. Синтезированы 3-бромпроизводные Iа, е и 4-метил-6-(1',2'-дибром-2'-метил)-пропилпирон-2 (Iа) и тетрагидропроизводные Iа, б, д, е. Изучены ИК-спектры полученных соединений. К 0,04 моля II в 10 мл сухого  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  и 30 мл сухого эфира при  $-5^\circ$  прибавляют р-р 0,04 моля  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{COCl}$  в 20 мл сухого эфира, через 30 мин. добавляют 15 мл конц.  $\text{HCl}$  и 30 г льда, размешивают, отделяют эфирный слой, водн. р-р экстрагируют эфиром и получают Iе, выход 19%, т. кип. 109°/1 мм,  $n_D^{25}$  1,5003. Аналогично получают следующие I (указаны I, выход в %, т. кип. в  $^\circ\text{C}/\text{мм}$ ,  $n_D^{20}$ ): а, 23,8, 108/1, 1,5040; б, 45, 101/1, 1,4999; в, 12, т. пл. 46—47°, —; г, 27,8, 103/1, 1,5035; д, 17,4, 128/3, 1,5004; ж, 17, 92/1, 1,4936. К р-ру I в  $\text{CCl}_4$  прибавляют эквивалентное кол-во  $\text{Br}_2$ , р-ритель отгоняют и получают следующие 3-бромпроизводные I [указаны исходные I, выход бромпроизводного в %, т. пл.



в °C (из лигр.): а, 50, 35—36; е, 45, 49—49,5; з, 55, 121—122. Р-р I в эфире гидрируют над 5%-ным Pd/C при 7 ат, продукт разгоняют на колонке и получают следующие тетрагидропроизводные I (указаны исходные I, выход тетрагидропроизводного в %, т. кип. в °C/мм. р D): а, —, 114/4, 1,4517; б, 40, 110/5, 1,4484; д, 26, 89/1, 1,4509; е, 50, 89/1, 1,4545. Сообщение XXVI см. РЖХим, 1958, 25144. Р. Журин

39635. Химия «нерастворимой красной» древесины. Часть VIII. Синтез аналогов ангидро-7-оксibenзопиранолов и замечание об окислении дезоксибензопиранов. Ми, Робертсон, Уолли (The chemistry of the 'insoluble red' woods. Part VIII. The synthesis of analogous anhydro-7-hydroxybenzopyranols and a note on the oxidation of deoxybenzoins. Мее А., Робертсон Александер, Уолли В. В.), J. Chem. Soc., 1957, July, 3093—3099 (англ.)

Конденсацией 4-фенил-(I), 2,4,3',4'-тетраметокси-(II), 2,4,6,3',4'-пентаметокси-(III) или 3,4'-диметокси-4-фенил-(IV)-дезоксibenзопиранов с 2,4-диокси-(V) или 2,4-диокси-5-метокси-(VI) бензальдегидами синтезируют ангидро-7-оксibenзопиранолы (VIIa—e), являющиеся аналогами санталина (VIII) и сантарубина (IX) (см. часть VII, РЖХим, 1957, 74595), характеризованные в виде перхлоратов (ПХЛ) или хлоридов (ХЛ) соответствующих флавилиев (Ха—е); VIIa, в, г метилированы (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в соответствующие 7-метоксибензопиранолы (XIa—в). VIIa—e, как показано на примерах VIIб, г, д, гидролизуются щелочами на исходные компоненты; их ИК-спектры весьма близки к ИК-спектрам метиловых эфиров VIII и IX. При окислении VIIб, г, д KMnO<sub>4</sub> в ацетоне получают соответственно 4-фенил-(т. пл. 105°), 2,4,3',4'-тетраметокси-(т. пл. 110° (из сп.), хиноксалиновое производное (ХПР), т. пл. 152° (из сп.) и 2,4,6,3',4'-пентаметокси-(т. пл. 175° (из бзл.))-бензилы и бензойная, 2,4-диметилбензойная и вератровая к-ты; причем в случае (д), кроме того, выделен 1,3,5-триметоксибензол. Показано, что дезоксибензоин окисляется (CH<sub>3</sub>COO)<sub>4</sub>Pb в CH<sub>3</sub>COOH в бензоин, выделяемый в виде ацетата, т. пл. 83° (из CH<sub>3</sub>OH); метилированные дезоксибензоины: 2,4-диметокси-, 2-окси-4-метокси-, 2,4,6-триметокси-дезоксibenзоины, II, III, IV и анизон окисляются KMnO<sub>4</sub> в ацетоне или (CH<sub>3</sub>COO)<sub>4</sub>Pb в CH<sub>3</sub>COOH не в бензоины, как предполагалось ранее (см. РЖХим, 1955, 37435), а в 2,4-диметокси-(XII), 2-окси-4-метокси-(XIII), 2,4,6-триметокси-(XIV), 2,4,3',4'-тетраметокси-(XV), 2,4,6,3',4'-пентаметокси-(XVI) и 3',4'-диметокси-4-фенилбензилы (XVII) и л-анизил (XVIII). Приведены т. пл. в °C и т. пл. ХПР в °C: XII 104, 124—125; XIII 86, —; XIV 135, 136; XV 110, 152; XVI 175 (из бзл.), 176; XVII 176, 146; XVIII —, 149. Конденсируют хлорангидрид гомовератровой к-ты (из 10 г к-ты) и 7,75 г дифенила в 50 мл C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub> в присутствии 15 г AlCl<sub>3</sub> и получают IV, выход 5 г, т. пл. 120° (из сп.). Р-р 1,3 г I и 0,7 г V в 50 мл этилацетата насыщают при 0° HCl, на следующий день отделяют ХЛ Ха, выход 0,3 г, т. пл. 309—310° (из 1%-ного р-ра HCl в CH<sub>3</sub>COOH), маточный р-р разбавляют эфиром, осадок хроматографируют в СНCl<sub>3</sub> на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и вымывают VIIa, выход 0,3 г, т. пл. 210° (разл.; из бзл.). К р-ру VIIa в CH<sub>3</sub>COOH приливают избыток HClO<sub>4</sub> или конденсируют I и V в присутствии водн. HClO<sub>4</sub> и получают ПХЛ Ха, т. пл. 265° (из CH<sub>3</sub>COOH-HClO<sub>4</sub>); пикрат (ПК) Ха, т. пл. 220° (разл.; из бзл.); феррихлорид (ФХ) Ха, т. пл. 218—221° (разл.; из CH<sub>3</sub>COOH). Метилируют 1 г VIIa в 50 мл кипящего C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> избытком (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в присутствии 10 г поташа и выделяют XIa; ПХЛ, т. пл. 235° (разл.; из CH<sub>3</sub>COOH-HClO<sub>4</sub>). Аналогично из I и VI получают (указаны т. пл. в °C): VIIб, 135° (разл.; из бзл.-CH<sub>3</sub>OH); ХЛ Хб, 216 (разл.), ПХЛ Хб 259—262 (разл.; из водн. CH<sub>3</sub>COOH); ФХ Хб, 218 (разл.; из CH<sub>3</sub>COOH);

из II и V получают ПК VIIв, 194—196 (разл.); ПХЛ Хв, 118—120 (разл.; из CH<sub>3</sub>COOH); ХЛ Хв, 170—172 (разл.; из водно-спирт. HCl); XIб 105—120 (из бзл.); из II и VI получают VIIг, 193 (из бзл.-пепт. эф.); ХЛ Хг 128 (разл.); ПХЛ Хг, 165 (разл.; из сп.-HClO<sub>4</sub>); ФХ Хг, 173—175 (разл.; из CH<sub>3</sub>COOH); ПК Хг, 175—180 (разл.; из CH<sub>3</sub>OH); ПХЛ XIв, 236—238 (разл.; из CH<sub>3</sub>COOH), ПК XIв, 206 (разл.; из CH<sub>3</sub>OH); из III и VI получают VIIд, 180 (из бзл.-CH<sub>3</sub>OH); ХЛ Хд, 175

VIIa R = 4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R'' = H;

б R = 4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R'' = CH<sub>3</sub>O;

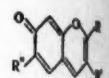
в R = 2,4-(CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, R' = 3,4-(CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>,

R'' = H; г R = 2,4-(CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>,

R' = 3,4-(CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, R'' = CH<sub>3</sub>O;

д R = 2,4,6-(CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>, R' = 3,4-(CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, R'' = CH<sub>3</sub>O;

е R = 4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R' = 3,4-(CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, R'' = CH<sub>3</sub>O.




(из водно-спирт. HCl); ПХЛ Хд, 258—260 (разл.; из CH<sub>3</sub>OH-HClO<sub>4</sub>); ПК Хд, 205 (из бзл.); из IV и VI получают VIIе, 159—160; ХЛ Хе (гидрат), 198 (разл.; из водно-спирт. HCl); ПХЛ Хе (дигидрат), 274 (разл.; из CH<sub>3</sub>COOH); ПК Хе 238 (разл.; из бзл.). Аналогично получают ангидро-2-(2,4-диметоксифенил)-3-(7-метоксифенил)-7-оксibenзопиранол; ПК, т. пл. 220—222° (разл.; из бзл.); ХЛ, т. пл. 125—127° (разл.).

39636. Синтезы в ряду бензопиранов. Часть LXVI. Относительная стабильность изомерных 6-метил- и 8-метилтриоксифлавонов. Мурти, Сешадри, Сундаресан, Венкатарамани (Synthetic experiments in the benzopyrone series. Part LXVI. Relative stability of isomeric 6-methyl and 8-methyl-trihydroxy flavones. Murti V. V. S., Seshadri T. R., Sundaresan V., Venkataramani B.), Proc. Indian Acad. Sci., 1957, A46, № 4, 265—271 (англ.)

Синтезированы и исследованы 5,6,7-триокси-8-метил-(I) и 5,7,8-триокси-6-метил-(II)-флавоны. Для получения I 5,7-диокси-8-метилфлавоном нагреванием (6 час, 100°) с гексаминном и CH<sub>3</sub>COOH и последующей обработкой смеси горячей конц. HCl превращен в 5,7-диокси-8-метилфлавоналдегид-6, т. пл. 255—256° (из бзл.); тетраацетат, т. пл. 236—237° (из ацетона); динитрофенилгидразон, т. пл. 330° (разл.), взвесь которого в пиридине, смешанном с 10%-ным р-ром (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NOH, окислена 6%-ным р-ром H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в токе N<sub>2</sub> (2 часа при охлаждении, затем кратковременное нагревание при 50°) в I, т. пл. 286—288° (разл.; из CH<sub>3</sub>OH); триацетат, т. пл. 214—215° (из сп.). Иначе I получен из 2-окси-3-метил-4,6-диметоксиацетофенона, окисленного в водн. содержащем KOH, пиридине р-ром K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> в 2,5-диокси-3-метил-4,6-диметоксиацетофенона, т. пл. 119—120° (из бзл.-пепт. эф.), дибензоат которого, т. пл. 175—176° (из сп.), изомеризован в теплом пиридине в присутствии KOH в 5-бензоат 2,5-диокси-3-метил-4,6-диметокси-6-бензоилацетофенона, т. пл. 135—136° (из сп.), превращенный нагреванием (2 часа) с CH<sub>3</sub>COONa и CH<sub>3</sub>COOH в 6-окси-5,7-диметокси-8-метилфлавоном, т. пл. 227—228° (из сп.), метилированный (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в I. Для получения II 5,7,8-триоксифлавоном действием CH<sub>3</sub>I в CH<sub>3</sub>OH, содержащем CH<sub>3</sub>ONa (1 час, при ~ 0°, затем кипячение 4 часа), превращен в очищ. хроматографированием на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5-окси-7,8-диметокси-6-метилфлавоном (III), т. пл. 256—257° (из сп.) (причем выделен побочный 5-окси-7,8-диметоксифлавоном, т. пл. 176—177°), деметилированный нагреванием в C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> в присутствии AlCl<sub>3</sub> в II, т. пл. 265—267° (разл.; из сп.). 6,7-диметилловый [т. пл. 159—160° (из изо-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH)] и 5,6,7-триметилловый [т. пл. 133—134° (из разб. CH<sub>3</sub>OH)] эфиры I, получающиеся соответственно кипячением 6 и 32 часа с (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в ацетоне, только деметилируются при нагревании с (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O и HJ, в то время как III

); ПХЛ  
170—172  
из бэл.;  
гр. эф.;  
-НСЮ,  
175—180  
нал.; из  
из III и  
Хд, 175

  
-СН<sub>2</sub>  
С<sub>10</sub>

нал.; из  
I полу-  
нал.; из  
(нал.;  
логично  
(п-мет-  
20—22°

Цуккина  
LXVI  
этил-  
адри-  
nthetic  
VI. Re-  
methy-  
hadri-  
i B.),  
35—271

метил-  
луче-  
6 час.,  
обра-  
окис-  
бэл.);  
нитро-  
рого в  
ОН,  
а при  
е при  
цетат,  
-окси-  
водн.,  
окис-  
° (из  
6° (из  
сп.)  
ксип-  
ревра-  
СООН  
—22°  
Д. Для  
Н<sub>2</sub> в  
затем  
рафи-  
лавоп  
обоч-  
177°),  
ствив  
мете-  
име-  
ры I,  
аса I  
ются  
к III

в этих условиях превращается в I. Часть LXV см. РЖХим, 1958, 28757.

Л. Шукина  
39637. О некоторых свойствах енолацетатов. II. Получение 2-метил-3-карбэтоксн-4,5,6,7-тетрагидрокумарона взаимодействием 3-бром-2-ацетокснциклогексена-1 с натрийацетоуксусным эфиром. Мачинская И. В., Бархас В. А., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 7, 1978—1980

При взаимодействии 3-бром-2-ацетокснциклогексена-1 (I) (получен действием N-бромсукцинимиды на енолацетат циклогексанона) с натрийацетоуксусным эфиром (II) получен 2-метил-3-карбэтоксн-4,5,6,7-тетрагидрокумарон (III), гидролизированный в соответствующую к-ту (IIIa). С 2,4-динитрофенилгидразином (IV) III и IIIa дают бис-2,4-динитрофенилгидразон α-ацетокснциклогексанона (V). К II (из 78 г СН<sub>3</sub>СОСН<sub>2</sub>·СООС<sub>2</sub>H<sub>5</sub> и 6,9 г Na в 100 мл безводн. спирта) в течение часа приливают 66 г I, нагревают 1 час при 50—60° и выделяют III, выход 74%, т. кип. 112—115°/4 мм, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4870, d<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,0842. 8 г III кипятят 3 часа с избытком 10%-ного спирта. р-ра КОН, затем пропускают СО<sub>2</sub>, фильтрат упаривают и выделяют IIIa, выход 88%, т. пл. 161° (из СН<sub>3</sub>ОН). К 10 г IV в 2 мл теплой конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> добавляют 10 мл безводн. спирта и 0,5 г р-ра III в безводн. спирте, кипятят несколько минут и получают V, т. пл. 211° (из сп.-этилацетата). Сообщение I см. РЖХим, 1957, 66037.

Н. Вульфсон  
39638. Кислородсодержащие гетероциклы. II. Реакции замещения в кумароновом ядре. Каньян, Каньян (Hétérocycles oxygénés. II.— Contribution à l'étude des réactions de substitution dans le noyau coumarannique. Cagniant Paul, Cagniant Denise, m-me), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 6, 827—838 (франц.)

При ацилировании 5-метил-(I) или 5-этил-(II) кумаранов RCOCl, COCICOCH<sub>3</sub> или COCl (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub> по Фриделю — Крафтсу во всех случаях образуются 5,7-дизамещ. кумараны: 7-ацетил-(III a), 7-пропионил-(III б), 7-бутирил-(III в), 7-фенилацетил-(III г), 7-этоксалил-(III д), 7-пальмитил-(III е) и 7-(β-карбокспропионил)- (III ж)-5-метилкумараны или 7-ацетил-(IV a) и 7-(β-карбокспропионил)-(IV б)-5-этилкумараны. III ж и IV б гидролизуются в 7-(β-карбокспропионил)-5-метил-(V) и 7-(β-карбокспропионил)-5-этил-(VI)-кумараны, т. пл. 177° (из сп.) и 141,5—142° (из бэл.-петр. эф.) соответственно. IIIa—в, V, IVa и VI восстановлены по Кижнеру в 7-этил-(VII a), 7-пропил-(VII б), 7-бутил-(VII в), 7-(γ-карбокспропил)-(VII г)-5-метилкумараны, 5,7-диэтил-(VIIa) и 7-(γ-карбокспропил)-5-этил-(VII б)-кумараны. При бромировании и хлорметилировании I также получается 7-бром-(IX) и 7-хлорметил-(X) производные наряду с незначительными кол-вами изомеров, вероятно, являющихся продуктами замещения в положении 6. IX легко реагирует с Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>, образуя 5-метил-7-пианокумаран (XI), гидролизированный в 5-метил-7-карбоксыкумаран (XII); реактив Гриньяра, полученный из IX, дает с ортомуральным эфиром незначительное кол-во 5-метил-7-формилкумарана (XIII), синтезированного с лучшим выходом р-цией X с уротропином (XIV) и восстановленного в 5,7-диметилкумаран (XV). X конденсируется с KCN в 5-метил-7-цианометилкумаран (XVI), гидролизующийся в 5-метилкумаранилуксусную-7 к-ту (XVII) и конденсирующийся с C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CHO или α-нафтольным альдегидом (XVIII) в α-фенил-(XIX) или α-(нафтил-1)- (XX)-β-(5-метилкумаранил-7)-акрилонитрилы, а с п-нитрозодиметиланилином (XXI) — в азометин (XXII), гидролизующийся 20%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 час, 60°) в XII. С найтриймаловым эфиром (XXIII) X образует с 77%-ным выходом α,α-дикарбэтоксн-β-(5-метилкумаранил-7)-этан, т. кип. 218°/14 мм, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5050, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,123, гидролизующийся в соответствующую дикарбоновую к-ту, т. пл. 143,5—144° (разл.; из бэл.-петр. эф.), декарбоксилированием которой

при т-ре >150° получена β-(5-метилкумаранил-7)-пропионовая к-та (XXIV), выход 90%, т. кип. 215°/15 мм, т. пл. 97—98°; хлорангидрид, т. кип. 150°/2 мм, n<sub>D</sub><sup>17,2</sup> 1,5494; амид, т. пл. 136° (из бэл.). При конденсации с XXIII неочищ. X в результате аналогичной последовательности р-ций получается смесь XXIV и ее изомера, т. пл. 87,5—88° (из бэл.-петр. эф.), имеющего, вероятно, строение β-(5-метилкумаранил-6)-пропионовой к-ты. Строение XXIV подтверждено синтезом из III б, превращенного нагреванием с морфолоином в присутствии S в тиоморфолид, гидролизированный в XXIV. I синтезирован по Гриньяру из 4-метил-6-броманизола и окиси этилена (XXV) через β-(5-метил-2-метоксифенил)-этанол (XXVI), т. кип. 149°/12 мм, т. пл. 47°; 3,5-динитробензоат (ДНБ), т. пл. 101—102°, превращенный действием конц. HBr в 4-метил-6-(β-бромэтил)-фенол, циклизированный нагреванием его бензольного р-ра с 30%-ным р-ром NaOH в I, выход 85%, т. кип. 100°/17 мм, 97°/15 мм, n<sub>D</sub><sup>19,6</sup> 1,5412, d<sub>4</sub><sup>20,4</sup> 1,066. II синтезирован конденсацией реактива Гриньяра, полученного из 2-бром-4-этиланизола и XXV, в β-(4-этил-6-метоксифенил)-этанол, выход 57%, т. кип. 159—159,5°/13,5 мм, n<sub>D</sub><sup>20,8</sup> 1,5302, d<sub>4</sub><sup>21</sup> 1,068; фенилуретан (ФУ), т. пл. 78,5° (из бэл.-петр. эф.); ДНБ, т. пл. 92° (из бэл.-петр. эф.); бромид [бромистый β-(4-этил-6-метоксифенил)-этил], n<sub>D</sub><sup>20,8</sup> 1,5469, d<sub>4</sub><sup>20,5</sup> 1,269, превращенный аналогично XXVI в II, общий выход 30%, т. кип. 108,5—109°/13,5 мм, n<sub>D</sub><sup>19,8</sup> 1,5361, d<sub>4</sub><sup>20,8</sup> 1,051. Аналогично из 2,4-диметил-(т. кип. 129°/17 мм, n<sub>D</sub><sup>18</sup> 1,5448, d<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,342) или 3,4-диметил-(т. кип. 133,5—134°/12,5 мм, n<sub>D</sub><sup>19,5</sup> 1,5660, d<sub>4</sub><sup>19,2</sup> 1,387)-6-броманизолов через β-(2-метоксн-3,5-диметилфенил)-этанол, т. кип. 70°/14 мм, n<sub>D</sub><sup>20,7</sup> 1,5286, d<sub>4</sub><sup>22</sup> 1,080; п-нитробензоат (НБ), т. пл. 66—72° (из петр. эф.), или β-(2-метоксн-4,5-диметилфенил)-этанол, т. кип. 160°/13 мм, n<sub>D</sub><sup>21,4</sup> 1,5395, d<sub>4</sub><sup>22,2</sup> 1,078; ФУ, т. пл. 86° (из бэл.-петр. эф.); НБ, т. пл. 65° (из петр. эф.); ДНБ, т. пл. 139° (из бэл.-петр. эф.), получены XV, выход 70%, т. кип. 114°/11 мм, n<sub>D</sub><sup>16,2</sup> 1,5386, d<sub>4</sub><sup>22,5</sup> 1,029, или 5,6-диметилкумаран (XXVII), выход 75%, т. кип. 117°/14 мм, т. пл. 46° (из сп.). XV при р-ции с CH<sub>3</sub>COCl или C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COCl по Фриделю — Крафтсу дает в-ва, т. кип. 147—148°/3 мм, n<sub>D</sub><sup>16,6</sup> 1,5319; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 162° (из бэл.-сп.), и т. кип. 155—170°/3 мм, являющиеся, вероятно, 6-ацетил- и 6-пропионил-5,7-диметилкумаранами. XXVII ацетируется в этих условиях в 5,6-диметил-7-ацетилкумаран (XXVIII), выход 80%, т. кип. 177—178°/14 мм, т. пл. 59,5—60°; семикарбазон (СК), т. пл. 223° (из сп.); ДНФГ, т. пл. 216° (из сп.) и 223° (из бэл.-сп.), восстановленный в 5,6-диметил-7-этилкумаран, т. кип. 137°/12 мм, кроме XXVIII, при ацетилировании XXVII получается неисследованное в-во, т. кип. 186—190°/14 мм. VII г и VIII б циклизуются действием SnCl<sub>4</sub> в CS<sub>2</sub> в 5-метил-(XXIX) и 5-этил-(XXX)-(3-кето-3', 4', 5', 6'-тетрагидро)-2', 1', 6, 7-бензокумараны (указано в-во, выход в %, т. кип. в °С/мм, т. пл. в °С. т. пл. СК, ДНФГ и оксим в °С): XXIX, 80, 200/14,5, 97 (из сп.), 239 (из сп.), 240,5 (из сп.), 179 (из бэл.-петр. эф.); XXX, 80, 210—211/17,5,—, 213 (из сп.), 210, вторичная т. пл. 215° (из бэл.-сп.),—, XXIX и XXX восстановлены по Кижнеру в соответствующие углеводороды т. кип. 170/14,2 мм, т. пл. 69° (из сп.), т. кип. 188,5°/17 мм, т. пл. 55° (из сп.). Ацилируют I или II в CS<sub>2</sub> при 0°, оставляют смесь на несколько часов при 20° и выделяют (указано в-во, выход в %, т. кип. в °С/мм и т. пл. в °С): IIIa, 88, 172/14,2, 81 (из петр. эф.); СК, т. пл. 214° (из сп.); оксим, т. пл. 174° (из сп.); ДНФГ, т. пл. 210—212° (из бэл.-сп.) и 220,5° (из бэл.-сп.); бензилденное производное (5-метил-7-кумаранилстирилкетон), т. пл. 85°



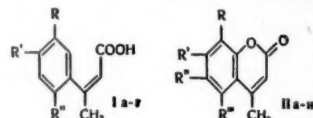
(из сп.); ДНФГ, т. пл. 203°, вторичная т. пл. 213° (из бзл.-сп.); **II б**, 87, 179/13,6, 62 (из петр. эф.),  $n_D^{20}$  1,5540,  $d_4^{20}$  1,134; СК, т. пл. 124° (из бзл.-петр. эф.); ДНФГ, т. пл. 203° (из бзл.-сп.); тиоморфолит, т. пл. 153°; **II в**, 79, 183/13,3, 76,5 (из петр. эф.); СК, т. пл. 193° (из сп.); ДНФГ, т. пл. 198° (из бзл.-петр. эф.); **II г**, 70, 238/12, 43,5 (из сп.),  $d_4^{21,8}$  1,152; ДНФГ, т. пл. 249,5° (из сп.); **II д**, 55, 222/15; ДНФГ, т. пл. 206° (из бзл.-сп.); **II е**, 72, 270—275/2, 60,5 (из петр. эф.); ДНФГ, т. пл. 73—74° (из сп.); **II ж**, 55, 228—230/14, 97,5—98 (из бзл.-петр. эф.); ДНФГ, т. пл. 118° (из сп.); **IV а**, 90, 177, 5/13, 181/14,5, 17,  $n_D^{20,8}$  1,5555,  $d_4^{20,8}$  1,126; СК, т. пл. 193° (из сп.); ДНФГ, т. пл. 207° (из бзл.-сп.); **IV б**, 64, 212/4, 57,5—58 (из бзл.-петр. эф.). Восстанавливают **III а—в**, **IV а**, **V** или **VI** и получают: **VII а**, 90, 117/14  $n_D^{18,4}$  1,5311,  $d_4^{20,5}$  1,005; **VII б**, 80, 129/12,4,  $n_D^{18,9}$  1,5249,  $d_4^{19,5}$  0,989; **VII в**, 79, 142/15,  $n_D^{20,2}$  1,5208,  $d_4^{21}$  0,978; **VII г**, 90, 220,5—221/13,7, 14 (из бзл.-петр. эф.) амид, т. пл. 104° (из бзл.-петр. эф.); **VIII а**, 80, 150/13,  $n_D^{21,6}$  1,5415,  $d_4^{20,4}$  1,053, и **VIII б**, 90, 223—224/13; амид, т. пл. 83—83,5° (из бзл.-петр. эф.). Бромиды **I** в  $CS_2$  и получают **IX**, 90, 153/15,  $n_D^{22}$  1,5851,  $d_4^{23}$  1,493. Смесь **IX** с избытком  $Cu_2(CN)_2$  кипятят 3 часа, перегоняют и получают **XI**, выход 90%, т. кип. 183°/15 мм, т. пл. 77° (из петр. эф.); **XII**, т. пл. 172° (из бзл.-петр. эф.); хлорангидрид, т. пл. 76—77° (из петр. эф.); амид, т. пл. 178° (из бзл.-петр. эф.). Смесь **I** с 1 молею хлорметилового эфира в 4-кратном кол-ве  $CH_3COOH$  нагревают 20 час. при 35—40°, выливают в воду и извлекают  $C_6H_5X$ , выход 50% т. кип. 125°/4 мм, т. пл. 25° (из сп.),  $n_D^{22,4}$  1,5630,  $d_4^{22,8}$  1,178. Р-р равномолекулярной смеси **X** и **XIV** в 60%-ном спирте кипятят 3 дня, отгоняют спирт, остаток смешивают с водой и извлекают  $C_6H_5X$  **XIII**, т. кип. 154/16,  $n_D^{21,6}$  1,5491,  $d_4^{21}$  1,109; СК, т. пл. 244°; ДНФГ, т. пл. 320° (из сп.). Кипятят 6 час. **X** с избытком  $KCN$  в разб.  $CH_3COOH$  и выделяют **XVI**, выход 77%, т. кип. 161°/16 мм, т. пл. 59° (из сп.), гидролизующий водно-спирт. р-ром  $K_2CO_3$  в **XVII**, выход 95%, т. пл. 125—125,5° (из бзл.-петр. эф.); хлорангидрид, т. кип. 166°/15 мм, т. пл. 32—33°; амид, т. пл. 165/166° (из бзл.). К спирт. р-ру **XVI** и  $C_6H_5CHO$ , **XVIII** или **XXI** приливают по каплям спирт. р-р  $NaOH$  и получают **XIX**, т. пл. 101,5—102° (из сп.), **XX**, т. пл. 186—187° (из сп.), или **XXII**, т. пл. 155° (из сп.). Сообщение I см. РЖХим, 1956, 19250.

Д. Витковский

**39639. Стабильность кумариновых кислот. Наик, Тхакоп** (Stability of coumarinic acids. Naik R. M., Thakor V. M.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 10, 1240—1242 (англ.)

Дано эксперим. подтверждение стабильности кумариновых к-т (**Ia—g**), полученных из кумаринов с заместителем в положении 8 (**IIa—n**). Осуществлена изомеризация **IIз** в **IIк** под влиянием  $NaOH$ . Нагревают 15 мин. при 100° 2 г **IIа** с 20 мл 5%-ного р-ра  $NaOH$ , по охлаждению р-р слегка подкисляют и отделяют **Iа**, выход 1,5 г, т. пл. 162° (разл.; из сп.). При кристаллизации **Iа** из  $CH_3COOH$  или при хранении **Iа** в спирте, содержащем  $HCl$  (к-ту), она превращается в **IIа**. К р-ру 0,4 г **Iа** в 4 мл 4%-ного  $NaOH$  при 0° прибавляют по каплям 1,6 мл 30%-ной  $H_2O_2$ , через 1 час подкисляют и отделяют **IIб**, выход 0,2 г, т. пл. 156° (из сп.). Метилированием **IIв** получают **IIг**, т. пл. 242° (из сп.). Аналогично **Iа** из 1 г **IIг** и 10 мл 5%-ной  $NaOH$  получают **Iб**, т. пл. 237° (из сп.), которая в кислой среде превращается в **IIг**; из 0,2 г **Iб** и 1 мл 6%-ной  $H_2O_2$  получают **IIб**; из 0,2 г **Iв** и 2 мл 6%-ной  $H_2O_2$  (2 часа) получают **IIд**, выход 0,08 г, т. пл. 258° (из сп.). **IIе** не изменяется при 15 мин. нагревании

при ~100° с 5%-ным  $NaOH$ . К суспензии 0,2 г **IIз** в 5 мл лед.  $CH_3COOH$  при 10° прибавляют 2 мл  $HNO_3$  ( $d$  1,42), через 30 мин. (0°) выливают в холодную воду и отделяют **IIз**, т. пл. 265° (разл.; из  $CH_3COOH$ ); **IIд**, т. пл. 225° (из  $CH_3COOH$ ). Из маточного р-ра при уваривании выделяют **IIк**, т. пл. 188—189° (из сп.); **IIл**, т. пл. 148° (из сп.). К 2 мл  $HNO_3$  ( $d$  1,42) при 20° при-



Неуказанные  $R = H$ ; **Ia**  $R = COCH_3$ ,  $R' = OCH_3$ ; **б**  $R = COCH_3$ ,  $R' = OCH_3$ ; **в**  $R = COCH_3$ ,  $R' = R'' = OCH_3$ ; **г**  $R = NO_2$ ,  $R' = OCH_3$ ; **II а**  $R = COCH_3$ ,  $R' = OCH_3$ ; **б**  $R = OH$ ,  $R' = OCH_3$ ; **в**  $R = OH$ ,  $R' = OH$ ; **г**  $R = OH$ ,  $R' = OH$ ; **д**  $R = OH$ ,  $R' = OH$ ; **е**  $R = OH$ ,  $R' = OH$ ,  $R'' = OCH_3$ ; **ж**  $R'' = OH$ ; **з**  $R = NO_2$ ,  $R'' = OH$ ; **и**  $R = NO_2$ ,  $R'' = OCH_3$ ; **к**  $R = NO_2$ ,  $R'' = OH$ ; **л**  $R = NO_2$ ,  $R'' = OCH_3$ ; **н**  $R = NO_2$ ,  $R' = OH$ ,  $R'' = OCH_3$ .

бавляют 0,2 г **IIм**, через 15 мин. массу выливают в лед и отделяют **IIм**. Аналогично **Iа** из 0,1 г **IIм** и 5 мл 5%-ной  $NaOH$  получают **Iг**, т. пл. 182° (из сп.). **Iг** при действии 80%-ной  $H_2SO_4$  превращается в **IIм**. К р-ру 0,7 г **IIм** в 6 мл 10%-ной  $NaOH$  при 0° прибавляют по каплям насыщ. р-р 0,8 г  $K_2S_2O_8$ , через ~16 час. (0°) подкисляют, фильтруют, фильтрат нагревают 1 час с избытком  $HCl$  и отделяют **IIн**, выход 0,2 г, т. пл. 232° (из сп.). Нагревают 15 мин. 0,2 г **IIз** с 10 мл 5%-ным  $NaOH$  при ~100° и при подкислении выделяют **IIк**, т. пл. 188—189° (из сп.).

Р. Журич  
**39640. Исследование производных изокумарина. II**  
Получение и некоторые реакции диэтилового эфира изокумарин-3,4-дикарбоновой кислоты. Ворожцов Н. Н., м.л., Петушкова А. Т., Ж. общ. хим., 1957, 27, № 8, 2282—2287

При конденсации  $(COOC_2H_5)_2$  (**I**) с этиловым эфиром гомофталевой к-ты (**II**) в присутствии  $Na$  без р-ритема образуется не выделенный в чистом состоянии триэтиловый эфир *о*-карбоксифенилцалевоуксусной к-ты переходящий в диэтиловый эфир изокумариндикарбоновой-3,4 к-ты (**III**). При кипячении **III** с  $HCl$  или при нагревании до 180—190° с водой в запаянных трубках образуется изокумариндикарбоновая-3 к-та (**IV**). При действии на **III**  $HCl$  3 часа при 68—72° получен моноэтиловый эфир изокумариндикарбоновой-3,4 к-ты (**V**). При нагревании **V** с 2 экв 0,2 н.  $NaOH$  образуется этиловый эфир гомофталевой к-ты (**VI**), что указывает на то, что этерифицированная карбоксильная группа **V** находится в положении 4. **VI** был получен также при действии 3 экв 0,2 н.  $NaOH$  на **III**. При действии 4 экв щелочи на **III** образуется гомофталевая к-та (**VII**). При нагревании **III** в запаянной трубке с 13%-ным водн.  $NH_4OH$  до 130—140° получен моноэтиловый эфир изокарбостирилдикарбоновой-3,4 к-ты (**VIII**). **VIII** получен также действием р-ра  $NH_4OH$  на **V** при т-ре 18—20°. При нагревании **VIII** с  $HCl$  до 170—180° получена изокарбостирилкарбоновая-3 к-та (**IX**). **II** получен действием  $C_2H_5J$  на  $Ag$ -соль **VII**, т. кип. 292—293°. К 10,2 г **II** и 8 г **I** добавляют 1 г  $Na$ , через 24 часа прибавляют 10 мл абс. спирта, через 24 часа растворяют в 50—60 мл воды, экстрагируют эфиром, водн. слой подкисляют конц.  $H_2SO_4$ , экстрагируют эфиром, эфир отгоняют. Остаток нагревают 2 часа при 100—108°, через 8—10 час. выделяют **III**, выход 67%, т. пл. 65—66° (из абс. сп.). 0,2 г **III** и 10 мл конц.  $HCl$  нагревают при 68—72° до растворения **III** (3 часа), выливают в 5 мл холодной воды и получают **I**, выход 83%, т. пл. 144,5—145°. 0,2 г **III**, 10 мл 10%-ной  $HCl$  кипятят 3 часа, охлаждают и получают **IV**, выход 84%, т. пл. 236—237°. При нагревании **III** с  $HCl$  при 68—72° в течение 28 час. также образуется **IV**. 0,1 г **III**, 10 мл воды нагревают

в запаянных трубках 3 часа при 180—190° и получают IV, выход 77%, т. пл. 236—237°. 0,2 г III, 10 мл 0,2 н. NaOH кипятят 1,5 часа, охлаждают, подкисляют HCl и через 24 часа получают VI, выход 0,7 г, т. пл. 105—106° (из воды). 0,1 г IV, 8 мл 0,1 н. NaOH кипятят 0,5 часа, охлаждают, подкисляют HCl и получают VI, 0,1 г III, 7 мл 0,2 н. NaOH кипятят 3 часа, охлаждают, подкисляют HCl и через 24 часа получают VII, выход 45,1%, т. пл. 180—181°. 1 г III, 25 мл 13%-ного водн.  $\text{NH}_4\text{OH}$  нагревают 3 часа в запаянной трубке при 130—140°, подкисляют HCl и получают VIII, выход 53%, т. пл. 297—298° (из сп.). 0,2 г V растворяют в 5 мл 13%-ного водн.  $\text{NH}_4\text{OH}$ , через 20 мин. подкисляют 20%-ной HCl и получают VIII, выход 95%. 0,1 г VIII и 10 мл 37%-ной HCl нагревают в запаянной трубке при 170—180°, выливают в воду и получают IX, т. пл. 320,5—321,5° (из водн.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). При действии на IX  $\text{CH}_2\text{N}_2$  в эфире получен метиловый эфир IX, т. пл. 159—160° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Л. Лукашина

39641. Об изохроме. Сообщение IV. О перекисях алкилов. Сообщение XV. Гидроперекиси изохромена и перекиси диизохроменила. К вопросу о самоокислении эфиров. Рихе, Шмиц (IV. Mitteilung über Isochroman; XV. Mitteilung über Alkylperoxyde. Isochroman-hydroperoxyde und Diisochromanylperoxyde. Ein Beitrag zum Problem der Ätherautoxydation. Rieche Alfred, Schmitz Ernst), Chem. Ber., 1957, 90, № 6, 1082—1093 (нем.).

Изохромен (I) и 1-замещ. изохромены легко окисляются на свету в соответствующие гидроперекиси. Этим путем из I, 1-метил-, 1-изопропил- или 1-бензилизохроменов получены гидроперекиси (IIa—г). IIa, б при действии  $\text{H}_2\text{SO}_4$  превращаются в димеры (IIIa, б). Аналогичные перекиси (IIIв—г) и перекись ди-(5,6-бензоизохроменила-1) (IV) получены непосредственным самоокислением соответствующих изохроменов без выделения промежуточных в-в. IIв, г не димеризуются, а 1-фенилизохромен не окисляется в описанных условиях. IIa, выделенный в виде 2 стереоизомеров, представляет собой сравнительно устойчивое в-во, при нагревании с р-ром KOH превращается в изохроменон-1 (V), восстанавливается  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  в щел. р-ре в 2-(β-оксипропил)-бензальдегид (VI), при действии р-ра азлавокислого 2,4-динитрофенилгидразина дает 2,4-динитрофенилгидразон V, т. пл. 189°, и этилируется  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_4$  в изохроменон-1-этилпероксид (VII). IIб восстанавливается  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  в 2-(β-оксипропил)-ацетофенон, т. пл. 70—75° (из петр. эф.); оксим, т. пл. 113—115° (из сп.). 10 г I встряхивают 30 час. в УФ-свете с  $\text{O}_2$ , продукт растворяют в 50 мл эфира, извлекают 2 н. NaOH, вытяжку доводят 2 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до pH 8—9 и извлекают эфиром IIa, выход 51%, т. пл. 68—70° (из эф.-петр. эф.). Аналогично, но на солнечном свету, в течение 2—6 дней с последующим растворением продукта в смеси эфира с петр. эфиром получают (указано в-во, выход в % и т. пл. в °C): IIб (моногидрат), 37,3, 70—72° (из водн.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ); IIв, 41,5, 88—91° (из эф.-петр. эф.); IIг 70—72° (из эф.-петр. эф.). К р-ру 2,5 ммоль IIa в 10 мл 2 н. NaOH приливают 5 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$ , затем 20 мл 2 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , через 4 часа продукт отделяют, кристаллизуют из эфира и получают IIIa, т. пл. 147° (разл.); из маточного р-ра выделяют низкоплавкую форму IIIa, т. пл. 132—136° (разл.; из эф.).



II a R = H, б R =  $\text{CH}_3$ , в R =  $\text{iso-C}_3\text{H}_7$ , г R =  $\text{C}_6\text{H}_5$ ; III a R = H, б R =  $\text{CH}_3$ , в R =  $\text{C}_2\text{H}_5$ , г R = циклогексил, д R =  $\text{CH}_2\text{Br}$

Аналогично получают IIIб, выход 91%, т. пл. 144—145° (разл.; из эф.-петр. эф.). 10 г I оставляют на 4 недели на рассеянном свету в закрытом стеклом кристаллизаторе и получают IIIa, выход 42,5%, также, но на солнечном свету, получают [указано в-во, выход в % и т. пл. в °C (разл.)]: IIIв, 39, 142—145; IIIг, 14, 164—166; IIIд, 41, 160,5—161,5; IV, 48, 180—200 (из толуола). 2,8 г IIa и 40 мл 2 н. KOH кипятят 1 час, извлекают эфиром, подкисляют конц. HCl и извлекают эфиром V, выход 66%, т. кип. 157—160°/11 мм. 1,12 г IIa, 40 мл р-ра NaOH и 3 г  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  в 10 мл воды кипятят 1 мин. и извлекают эфиром VI, выход 62%, т. пл. 73—74,5° (из  $\text{CCl}_4$ ). К 30 мл 2 н. NaOH приливают одновременно (50°, 10 мин.) 4 г IIa в 60 мл 2 н. NaOH и 7,5 г  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_4$ , размешивают 15 мин. при 50° и извлекают эфиром VII, выход 45%, т. кип. 87°/0,07 мм,  $n_D^{20}$  1,5287. Р-цией 1-хлоризохромена и 3 моль  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{MgBr}$  получают 1-циклогексилизохромен, выход 50%, т. кип. 161—163°/14 мм,  $n_D^{20}$  1,5445. Предыдущие сообщения см. Ber. dtsh. chem. Ges., 1942, 75, 1016; РЖХим, 1958, 28760. Д. Витковский

39642. Об изохроме. Сообщение V. О перекисях алкилов. Сообщение XVI. Синтезы гидроперекиси изохроменила и перекисей диизохроменила. Новый синтез перекисей эфиров. Рихе, Шмиц (V. Mitteilung über Isochroman; XVI. Mitteilung über Alkylperoxyde. Synthesen von Isochromanyl-hydroperoxyd und Diisochromanyl-peroxyden neue Wege zu Ätherperoxyden. Rieche Alfred, Schmitz Ernst), Chem. Ber., 1957, 90, № 6, 1094—1099 (нем.).

В подтверждение строения гидроперекиси изохроменила (I) и диастереоизомерных перекисей ди-(изохроменила-1) (IIa), т. пл. 147°, и (IIб), т. пл. 135—136° (см. пред. реф.) осуществлен их синтез из 1-хлор-(III), 1-окси-(IV) или 1-этокси-(V)-изохроменов или Na-соли изохромен-1-сульфокислоты (VI) и  $\text{H}_2\text{O}_2$ , причем показано, что при большом избытке  $\text{H}_2\text{O}_2$  и в слабощелочных средах III—V дают I; при применении рассчитанного кол-ва  $\text{H}_2\text{O}_2$  и значительной кислотности среды получается IIa, б. Обсужден ионный механизм описанных р-ций. К р-ру 0,03 ммоль III в 50 мл эфира приливают по каплям при 0° 40 мл 1,5%-ного высушенного  $\text{P}_2\text{O}_5$  эфирного р-ра  $\text{H}_2\text{O}_2$  [получаемого экстрагированием пергидроля (VII) эфиром], размешивают 2 часа при 20° и получают IIa, б, выход 67,5%. К 20 мл щел. р-ра IV приливают 0,6 мл 30%-ной  $\text{H}_2\text{O}_2$ , затем 15 мл 4 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и через 2 дня отделяют IIa, б, выход 90%. К 10 г VI в 125 мл воды добавляют 10 мл VII и 0,1 л 2 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и на следующий день отделяют IIa, б, выход 84%. К охлаждаемому р-ру 20 г V в 150 мл диоксана приливают 0,1 л 30%-ной  $\text{H}_2\text{O}_2$  и 0,2 л 2 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , через 8 час. добавляют 450 мл воды, оставляют на 16 час. и выделяют IIб, выход 74,5%. К охлаждаемому р-ру III (из 5 г изохромена) в 40 мл эфира приливают по каплям 90 мл 5,3%-ного эфирного р-ра  $\text{H}_2\text{O}_2$ , содержащего 6 мл  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ , размешивают 45 мин. при 20°, встряхивают с водой, продукт извлекают 2 н. NaOH, нейтрализуют 2 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и извлекают эфиром I, выход 37%, т. пл. 69° (из петр. эф.). К 50 мл щел. р-ра IV приливают 20 мл VII, нейтрализуют 4 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , добавляют 3 мл 4 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , через 18 час. продукт извлекают эфиром, вымывают водой  $\text{H}_2\text{O}_2$  и выделяют I, выход 57%. 5 г V и 25 мл VII размешивают 4 часа и выделяют I, выход 47%. Смесь 1 г VI, 10 мл воды и 10 мл VII подкисляют 0,1 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до pH 4—5 и через 40 час. выделяют I, выход 11%. Д. Витковский

39643. Об изохроме. Сообщение VI. О перекисях алкилов. Сообщение XVII. Перекиси алкилизохроменила. Рихе, Шмиц (VI. Mitteilung über Isochroman. XVII. Mitteilung über Alkylperoxyde. Isochromanyl-alkyl-peroxyde. Rieche Alfred, Schmitz Ernst), Chem. Ber., 1957, 90, № 7, 1225—1229 (нем.).



Исследовано получение перекисей алкилизохроманов  $C_8H_7O(OOR)$  (I; Ia, R = трет- $C_4H_9$ , б R = кумил; в R = тетралил; г R =  $C_2H_5$ ) р-цией ~ 20%-ного избытка алкилгидроперекиси (II) с 1-хлор-, (III), 1-окси- (IV) и 1-этокси-, (V)-изохроманом (способы А, Б и В соответственно). По способу А V р-цией с избытком  $CH_3COCl$  (60°, 2 часа) превращают в III, растворяют в абс. эфире и постепенно прибавляют р-р II в абс. эфире (0°, 15 мин.; ~ 20°, 2 часа); по способу Б 50 мл водн.-щел. р-ра 26 ммоль IV прибавляют к р-ру 30 ммоль II в 50 мл 2 н. NaOH, подкисляют 150 мл 2 н.  $H_2SO_4$  и дают стоять ~ 12 час.; по способу В 28 ммоль V перемешивают с 30–33 ммольми II и 100 мл 0,5 н.  $H_2SO_4$  (~ 20°, 3 часа); I очищают перегонкой в вакууме или кристаллизацией. Способы Б и В особенно удобны в случае применения  $C_2H_5OOH$ . Изученные I устойчивы при 20°, разлагаются при нагревании до 130–150°, при быстром нагревании — со вспышкой. Перечисляются I, выход в % по способам А, Б, В, т. кип. в °C/мм, т. пл. в °C: Ia, 65, 69, 94, 77–83/0,01, 39; Ib, 61, 66, 85, —, 61; Ic, 67, 65, 85, —, 90 и 96 (2 диастереомера); Id, —, 52, 83, 70/0,01, —.

А. Сергеев

**39644. Изучение флаванонов. XIX. Синтез новых 7,8-бензфлаванонов.** Фудзисэ, Судзуки, Накажуки (Fujise Shin-ichiro, Suzuki Morio, Nakakuki Hiromi), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, 77, № 12, 1833–1835 (японск.)

Конденсация 2-ацетонафта-1 (I) с о-, м- и п-оксибензальдегидами приводит к 2,2'-диокси-3',4'-бензхалкону (II) и его 3- и 4-оксизомерам (III, IV). При конденсации I с м-нитробензальдегидом получена смесь 2'-окси-3-нитро-3',4'-бензхалкона (V) с β-окси-β-(м-нитрофенил)-этил-2-(1-окси)-нафтилкетонем (VI). II–V циклизуются минер. к-тами в соответствующие 7,8-бензфлаваноны. Указаны кол-ва I в г, замещ. бензальдегида в г, спирта в мл и р-ра NaOH в г при получении II–V, т-ра в °C и время р-ции в часах, выход в %, т. пл. в °C (из сп.) и т. пл. в °C диацетата (из сп.): 7,6, 6,5, 55, 40 (50%-ного), 70, 10, II, 36, 195, 125,5–126; 1, 0,6, 20, 5 (50%-ного), 50–60, III, 35, 182–183, 124,5–125,5; 11,4, 9,3, 100, 60 (50%-ного), 70, 13, IV, 21, 195–196, 145–146; 0,9, 0,8, 11, 4 (2 н.), 20, 24, V 6 и VI 20, V, 209–210, 144–145, VI, 163–164, —. Из 1,6 г I и 1,3 г м- $NO_2C_6H_4CHO$  в 16 мл спирта с 5 мл 2 н. NaOH получают VI, выход 49%. Указаны кол-ва II–V в г, спирта в мл, природа и кол-во катализатора в мл при получении замещ. 7,8-бензфлаванонов, время кипячения в часах, положение и характер заместителя, выход в %, т. пл. в °C (из этилацетата), т. пл. в °C ацетата (из сп.): II, 0,5, 40, 40 (1 н. HCl), 40, 2-окси-, 24, 199 (разл.), 119–119,5; III, 0,5, 40, 30 (4 н. HCl), 40, 3-окси-, 10, 179–179,5, —; IV, 2, 30, 8 (88%-ной  $H_3PO_4$ ), 40, 4-окси-, 50, 219–220, 170–171; V, 0,3, 35, 4 (88%-ной  $H_3PO_4$ ), 30, 3-нитро-, 15, 159,5 (разл.), —. Сообщение XVIII см. РЖХим, 1957, 41147.

Н. Швецов

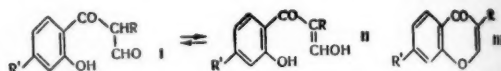
**39645. Изучение флаванонов. XX. Синтез 5,7-диметилфлаванонов.** Такатори, Фудзисэ (Takatori Masayuki, Fujise Sin-ichiro), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 2, 309–311 (японск.)

1 г 2-окси-4,6-диметилацетофенона (I) конденсируют с 2 г пипероналя в 2 мл спирта, 2 г 50%-ного NaOH (50°, 20 мин.), получают 2'-окси-3,4-метилendioкси-4',6'-диметилхалкон (II), выход 39%, т. пл. 100,5–101,5° (из петр. эф.-бэл., 1:1). Аналогично конденсируют I с п-оксибензальдегидом, салициловым альдегидом и ванилином, получают 2',4-диокси-4',6'-диметилхалкон (III), выход 79%, т. пл. 133,5–134,5° (из бэл.); 2,2'-диокси-4',6'-диметилхалкон (IV), выход 35%, т. пл. 124–

125° (разл.); 2',3-диокси-4-метокси-4',6'-диметилхалкон (V), выход 29%, т. пл. 142–143°. В результате циклизации II кипячением (30 мин.) в 50%-ном спирте получают 3',4'-метилendioкси-5,7-диметилфлаванон (VI), выход 74%, т. пл. 152–152,5° (из сп.); семикарбазон, т. пл. 197–198°; II в присутствии конц.  $H_2SO_4$  в спирте дал VI с выходом 64%, а при перемешивании в 24 часа с 2%-ным NaOH получают VI с выходом 70%. Циклизация III кипячением (14 час.) с 50%-ным спиртом привела к 4'-окси-5,7-диметилфлаванону, выход 47% (в присутствии HCl-к-ты 51%), т. пл. 188–189°; семикарбазон, т. пл. 217,5–218°; аналогично из IV (кипение 3 часа) получили 2'-окси-5,7-диметилфлаванон, выход 53% (в присутствии HCl-к-ты 12%), т. разл. 190–191°; из V (кипение 50 час.) получен 3'-окси-4'-метокси-5,7-диметилфлаванон, выход 43%.

**39646. Новый синтез β-дикарбонильных соединений и изофлавонов.** Фаркас (A new synthesis of β-dicarbonyl compounds and of isoflavones. Farkas L. and J. Chemistry and Industry, 1957, № 36, 1212 (англ.))

Из окси- и метоксипроизводных дезоксибензона взаимодействием с формилинохлоридом в сухом эфире в присутствии  $ZnCl_2$  получены β-кетоальдимины, гидролизующиеся в альдегиды (Ia–в), существующие в енольной форме (IIa–в). При замыкании кольца



a' R =  $C_6H_5$ , R' = OCH<sub>3</sub>; б R =  $C_6H_5$ , R' = OH; в R = п-НОС<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R' = OH

с отщеплением молекулы воды I превращается в соответствующие изофлавоны (IIa–в) с выходом 30–40%. Защищать гидроксильную группу во время синтеза нет необходимости.

**39647. Синтез 2-гептафторбутирилтиофена.** Портной, Гиссер (Synthesis of 2-heptafluorobutyrylthiophene. Portnoy S., Gisser N.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 12, 1752–1753 (англ.)

Нагреванием эфирного р-ра хлорангидрида гептафтормасляной к-ты (I) с реактивом Гриньяра, полученным из 2-бромтиофена, синтезирован 2-гептафторбутирилтиофен, выход 32%, т. кип. 91,5–92,1°/32 мм; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 90,2–90,8°. I получен из  $C_6H_5COOH$  и  $PCl_5$ .

**39648. Применение активированных металлических катализаторов для синтеза. Часть IV. Образование димерных продуктов при обессеривании.** Баджер, Сасс (Synthetic applications of activated metal catalysts. Part IV. The formation of dimeric products during desulphurisations. Badger G. M., Sasse W. H. F.), J. Chem. Soc., 1957, Sept., 3862–3867 (англ.)

Изучена р-ция обессеривания производных тиофена  $R'C=CHCN=CRS$  [Ia–ж, где а R =  $COC_6H_5$ , R' = H;

б R =  $COCH_3$ , R' = H; в R =  $COC_2H_5$ , R' = H; г R =  $COCH_3$ , R' =  $C_6H_5$ ; д R =  $(CH_2)_3COOH$ , R' = H; е R =  $COOH$ , R' = H; ж R =  $CO(CH_2)_3COOH$ , R' = H] 3-ацетилтиофена (II) и дибензотиофена (III) с легким Ni (W-7) в различных условиях. Показано, что при обессеривании образуются небольшие кол-ва димерного продукта (ДП) наряду с ожидаемым мономерным соединением. Выход ДП зависит от конц-ии I в реакционной смеси, времени контакта с катализатором и содержания в нем  $H_2$ . Предполагается радикальный механизм р-ции. К 125° Ni (из 125° сплава) прибавляют сразу р-р 30 г Ia в 100 мл  $CH_3OH$ , кипятят 5 час., отделяют катализатор, экстрагируют его

24 часа  $\text{CH}_3\text{OH}$ , спирт. р-р упаривают и перегонкой в вакууме получают *n*-валерофенон (IV), выход 10 г, т. кип. 127–130°/17 мм; семикарбазон (СК), т. пл. 165–166°; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 152–153° (из хлф.); Ia, выход 10 г, т. кип. 94°/0,05 мм, т. пл. 55–56°, и 1,8-дибензилотан (V), выход 0,65 г, т. пл. 94–95° (из сп.). К р-ру Ia постепенно в течение 1 часа прибавляют Ni, кипятят 2,5 часа и получают IV, выход 12,5 г; Ia, выход 9 г, и V, выход 0,65 г. Из 80 г Ni и р-ра 20 г Ia в 2000 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  (Ni добавляют сразу, 17 час. кипячения) получают IV, выход 6,8 г; Ia, выход 6,5 г, и IV, выход 0,09 г; из 125 г Ni, 64,5 г Ia и 120 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  (3 часа) получают IV, выход 10 г; Ia, выход 45 г, и V, выход 0,39 г. Нагревают 1 час при 90–95° водн. суспензию 80 г Ni, промывают катализатор декантацией  $\text{CH}_3\text{OH}$  и добавляют сразу р-р 25 г Ia в 120 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$ , кипятят 5 час. и получают IV, выход 4 г; Ia, выход 15 г, и V, выход 0,380 г. К р-ру 30 г Ib в  $\text{CH}_3\text{OH}$  прибавляют 125 г Ni в  $\text{CH}_3\text{OH}$  (общий объем 250 мл), кипятят 5 час. и перегонкой получают Ib, выход 16,5 г, т. кип. 110–115°/25 мм; ДНФГ, т. пл. 244°, и додекандион-2,11 (VI), выход 0,270 г, т. кип. 160–170°/25 мм, т. пл. 63–64,5° (из петр. эф.). К 125 г Ni прибавляют р-р 20 г Ib в 2000 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  и получают гексанон-2 (VII), выход 0,87 г, т. кип. 57°/22 мм; ДНФГ, т. пл. 105°; Ib, выход 6,5 г, и VI, выход 0,035 г, т. пл. 61–63°. Аналогично из р-ра 117 г Ib в 50 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  и 125 г Ni (22 часа) получают VII, выход 3 г; Ib, выход 96 г, и VI, выход 0,26 г; из смеси 27 г Ib и 125 г Ni в спирте (общий объем 500 мл, 5 час.) получают гептанон-3, выход 4,4 г, т. кип. 66°/30 мм; СК, т. пл. 101–103°; ДНФГ, т. пл. 104–105° (из сп.); Ib, выход 20 г, т. кип. 119°/29 мм,  $n_D^{20}$  1,5538; и тетрадекандион-3,12, выход 0,066 г, т. кип. 100–120°/0,1 мм, т. пл. 78° (из  $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ); из 125 г Ni и 24 г Ig в 100 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  (7 час.) получают октанон-2, выход 8,5 г, т. кип. 79°/23 мм; СК, т. пл. 122°; *n*-нитрофенилгидразон, т. пл. 92–93°; Ig, выход 9 г, т. кип. 125°/24 мм; ДНФГ, т. пл. 192–194°; из 30 г II и 125 г Ni получают 3-фенилбутанон-2, выход 15,5 г, т. кип. 111°/23 мм; СК, т. пл. 171°; ДНФГ, т. пл. 175–176° (из хлф.-сп.), и II, выход 8,5 г, т. кип. 98°/0,1 мм; из 65 г Ni и 12 г III в спирте (общий объем 100 мл, 5 час.) образуется дифенил, выход 98%, т. пл. 70°. К водн. р-ру 20 г Id и 2 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  прибавляют сразу 125 г Ni, нагревают 2 часа при 90–95°, смесь медленно приливают к избытку HCl, р-р экстрагируют эфиром и получают *n*-октановую к-ту, выход 11,5 г, т. кип. 165–170°/22 мм; *n*-бромфенацетилэфир (БФЭ), т. пл. 67°; Id, выход 3 г, т. кип. 127–130°/0,6 мм; БФЭ, т. пл. 56,5–57,5°. Остаток после разгонки экстрагируют р-ром  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , охлаждают, кристаллизуют из эфира, сублимируют и получают гексадекандион-ую-1, 16 к-ту, выход 0,05 г, т. пл. 123–124° (из конц.  $\text{HNO}_3$ ). Аналогично из 10 г Ie, 125 г Ni (2,5 часа) получают себацетон-ую к-ту, выход 0,39 г, т. пл. 132° (из конц.  $\text{HNO}_3$ ), и *n*-валериановую к-ту, выход 5,7 г, т. кип. 94°/23 мм; БФЭ, т. пл. 62–63°; из 10 г Iж, 125 г Ni и 3 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (2 часа при 90–95°) получают 4-гексанолактон (VIII), выход 6,2 г, т. кип. 132–134°/22 мм,  $n_D^{25}$  1,4420; фенилгидразид, т. пл. 107–108°, и дилактон 4,13-диоксигексадекандион-овой-1,16 к-ты (IX), выход 0,15 г, т. пл. 86–88° (из бэл.-петр. эф.); из 10 г Iж, 125 г Ni, 3 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (6,5 часа) получают VIII, выход 5,5 г, 4-оксооктановую к-ту (X), выход 0,5 г, и IX, выход 0,04 г. 125 г Ni в воде нагревают 1 час при 90–95°, прибавляют р-р 10 г Iж и 3 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в воде, нагревают 3 часа при 90–95°, катализатор отделяют, промывают горячим р-ром  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , р-р подкисляют конц. HCl и по охлаждению отделяют 4,13-диоксигексадекандион-ую к-ту, выход 0,36 г, т. пл. 152–153° (из сп.). Фильтрат экстрагируют эфиром

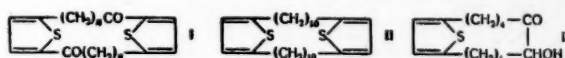
и получают VIII, выход 4,5 г, и X, выход 1,25 г, т. кип. 160–165°/22 мм, т. пл. 53–54° (из  $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ). Часть III см. РЖХим, 1957, 77136.

Р. Журин  
39649. Применение активированных металлических катализаторов для синтеза. Часть V. Обессеривание флавофена и тетрафенилтиофена. Баджер, Кристи, Прайк, Сасс (Synthetic applications of activated metal catalysts. Part V. The desulphurisation of flavophen and of tetraphenylthiophen. Badger G. M., Christie B. J., Pryke Jenneth M., Sasse W. H. F.), J. Chem. Soc., 1957, Nov., 4417–4419 (англ.)

Флавофен (I) при кипячении (5 час.) в мезитиле в присутствии скелетного Ni(W-7) превращается в 2,3,10,11-добензопериллен, т. пл. 335–338° (из ксилола), идентичный продукту, получаемому нагреванием 9,9-дифенантрила с  $\text{AlCl}_3$  и  $\text{NaCl}$  при 140° в атмосфере  $\text{CO}_2$ . Тетрафенилтиофен (II) при такой же обработке в  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$  превращается в 1,2,3,4-тетрафенилбутан (III), т. пл. 180° (из петр. эф.); в ксилоле из II, наряду с III, образуется 1,2-дифенилэтан, т. пл. 51,5° (из петр. эф.). I, т. пл. 378–380 (из  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ ), получают нагреванием II со сплавом  $\text{AlCl}_3$  и  $\text{NaCl}$  при 130°.

Л. Щукина  
39650. Новый метод синтеза макроциклических соединений. Получение алициклических соединений из производных тиофена. Гольдфарб Я. Л., Тайц С. З., Беленький Л. И., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, № 10, 1262–1265

Осуществлен синтез би- и полициклич. соединений, включающих в систему макроцикла тиофеновые кольца (ТК), и восстановительная десульфуризация (ВД) их скелетным Ni, являющаяся новым методом получения многочленных алициклич. соединений. Циклизация хлорангидридов  $\omega$ -тиенилпропановой, -пеларгоновой и -каприновой к-т р-цией внутримолекулярного ацилирования проведена в кипящем эфирном р-ре  $\text{AlCl}_3$  или с помощью  $\text{SnCl}_4$  в  $\text{C}_6\text{H}_6$  при +5°, и с выходом ~ 15% получены дикетоны (Ia–v). Приведены т. пл. в °C: Ia, 142–143,5; Ib, 83,5–85; Iv, 99,5–100.



Ia n-5; б n-8; в n-9

Восстановление Ib по Кижнеру дает полициклич. соединение (II), т. пл. 51,5–53,5°. Макроциклич. система с одним ТК получена по схеме: метиловый эфир  $\omega$ -тиенилвалериановой к-ты, т. кип. 141,5–143°/14 мм,  $n_D^{20}$  1,5067,  $d_4^{20}$  1,0894,  $\rightarrow \alpha$ -(4-карбометоксибутил)- $\alpha'$ -(4-карбометоксибутил)-тиофен (т. пл. 67,5–69°)  $\rightarrow \alpha, \alpha'$ -бис-(4-карбометоксибутил)-тиофен (III) (т. пл. 140,5–142,5°)  $\rightarrow$  диметиловый эфир III, т. кип. 182–185°/1 мм,  $n_D^{20}$  1,5000,  $d_4^{20}$  1,0968. Ацилиновая конденсация III проведена в эфирно-кислотном р-ре в присутствии Na при 60°; получен оксикетон (IV), выход 25–30%, т. пл. 69,5–71°. При ВД Ia дает циклоэкозандион-1,11, т. пл. 50,5–52°; из Ib получен циклогексакозандион-1,14, т. пл. 69–70°; Iv дает циклооктакозандион-1,15, т. пл. 71,5–72,5°; из II образуется циклооктакозан, т. пл. 49–49,5°.

Р. Хайкина  
39651. Тиофены и тианпраны. Часть XVI. Тиофено-3,2-б-тионафтен. Гхайсас, Тилак. Часть XVII. Тиено-2,3-б-тионафтен и тионафено-2,3-б-тионафтен. Митра, Пандия, Тилак (Thiophenes and thiapyrans: Part XVI. Thionaphthene-(3:2-b)-thionaphthene. Ghaisas V. V., Tilak B. D. Part XVII — Thieno-(2:3-b)-thionaphthene and thionaphthene-(2:3-b)-thionaphthene. Mitra R. B., Pandya L. J., Tilak B. D.), J. Sci. and Industr. Res., 1957, BC16, № 8, B — 345 — B — 348; B — 348 — B — 354 (англ.)



XVI. С целью изучения карциногенной активности тиофеновых изостеров хризена из тионафенттиола-3 (I) и 2-бромциклогексанона (II) через 2-(3'-тионафенил)-циклогексанон (III) и 1,2,3,4-тетрагидроттионафено-[3,2-b]-тионафен (IV) синтезирован тионафено-[3,2-b]-тионафен (V). Встречный синтез V осуществлен из *o*-нитрофенилсульфенилхлорида (VI) и тионафена (VII) через *o*-нитрофенил-3-тионафенилсульфид (VIII) и *o*-аминофенил-3-тионафенилсульфид (IX). Положение NO<sub>2</sub>-группы в VIII подтверждено синтезом VIII из I и *o*-нитрохлорбензола (X). При взаимодействии VI и VII, кроме VIII, образуются также 2,2'-дитионафенил (XI) и 2,2'-динитродифенилди-сульфид (XII). Независимый синтез XI проведен по описанному методу (Cameron, Shirley, J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 664). 3 г 3-йодтионафена (XIII) добавляют к 3,42 г Mg в 75 мл эфира, активируют J<sub>2</sub>, постепенно добавляют 37 г XIII, затем к кипящему р-ру медленно добавляют 4,56 г S, кипятят 30 мин., выливают в разб. HCl и отгоняют с паром I, выход 5,66 г, т. кип. 100–105°/1,5 мм; 2,4-динитрофенил-3-тионафенилсульфид, т. пл. 163–164°. Из кубового остатка после отгонки с паром экстрагируют эфиром 3,3'-дитионафенилди-сульфид, т. пл. 99–100° (из сп.), который восстанавливают Zn-HCl до I; общий выход I 39,6%. К 5,65 г I в 6,8 мл 20%-ного NaOH при 20–25° добавляют 6,95 г II, перемешивают 2 часа, разбавляют водой и отделяют 8,53 г III, частично циклизующегося при перегонке; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 160–161° (из этилацетата). 6,59 г III и 25 г P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в 100 мл C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> кипятят 4 часа и получают IV, выход 6,6 г, т. пл. 100–101°; пикрат, т. пл. 134–135° (из сп.). 0,3 г IV дегидрируют 0,216 г Se (300°, 16 час.) и экстрагируют C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> 0,3 г V, т. пл. 210–211° (из петр. эф., после сублимации 200°/7 мм), V·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, т. пл. 175°. 54,7 г VII добавляют к 22 г VI в 300 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и 31,5 мл SnCl<sub>4</sub> в 200 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, кипятят 30 мин., промывают конц. HCl и водой, перегонкой удаляют VII и выделяют 2,42 г XII, т. пл. 195–196° (из петр. эф.). Масло, оставшееся по испарении маточного р-ра, перегоняют, из фракции 170–200°/0,01 мм (здесь и далее в качестве т-р кипения приведены т-ры бани) (6,7 г) дробной кристаллизацией из петр. эфира выделяют XI, т. пл. 259–260°, и VIII, т. пл. 127–128°. 5 г I, 0,7 г Na и 4,75 г X в 50 мл абс. спирта кипятят 3 часа и получают VIII, выход 4,74 г. 1 г VIII восстанавливают над 0,1 г скелетного Ni в C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> и получают IX, выход 0,89 г, т. кип. 155–160°/0,01 мм; 2-*n*-толуолсульфамидо-фенил-3-тионафенилсульфид, т. пл. 179–180° (из сп.). 1,175 г IX в 14,1 мл лед. CH<sub>3</sub>COOH добавляют при т-ре < 20° к р-ру 0,3 г NaNO<sub>2</sub> в 3,1 мл конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, добавляют 24 мл конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 60 мл воды, кипятят 7 час. и экстрагируют эфиром, остаток по испарении (0,25 г) хроматографируют в C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и получают V, выход 20 мг. 150 мг XI и 1,5 г скелетного Ni в 50 мл спирта кипятят 6 час. и выделяют 98 мг 1,4-дифенил-бутана, т. кип. 136–138°/2 мм, т. пл. 52–53°.

XVII. Неудавшийся ранее синтез тиено-[2,3-b]-тионафена (XIV) из 4,5,6,7-тетрагидроттиено-[2,3-b]-тионафена (РЖХим, 1955, 9509) осуществлен из тионафенттиола-2 (XV) через 2,2-диметоксиэтил-2-тионафенилсульфид (XVI). Кроме того, получен стереоизомер V — тионафено-[2,3-b]-тионафен (XVII), для чего из XV и II получен 2-(2'-тионафенилмеркапто)-циклогексанон (XVIII), последовательно превращенный в 1,2,3,4-тетрагидроттионафено-[2,3-b]-тионафен (XIX) и XVII. Независимый синтез XVII проведен из XV и X через *o*-нитрофенил-2-тионафенилсульфид (XX) и *o*-аминофенил-2-тионафенилсульфид (XXI). При циклизации XXI, кроме XVII, получен также фенил-2-тионафенилсульфид (XXII). Полученные данные позволяют заключить, что соединение C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>S<sub>2</sub> с т. пл.

118,5°, описанное ранее (Lanfry, C. r. Acad. Sci., 1911, 152, 92), не является ни XIV, ни тиено-[3,2-b]-тиено-[2,3-b]-тионафеном. К 2-тионафениллитию (из 0,15 моля *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Br, 0,36 г атома Li и 0,1 моля VII в 110 мл эфира) добавляют при ~20° 0,0716 моля S, через 1 час добавляют разб. HCl (1:1). Из эфирного р-ра 5%-ным NaOH экстрагируют XV, выход 58%, т. кип. 106–110°/2 мм, т. пл. 45–46°. Эфирный р-р, оставшийся после удаления XV, содержит 2,5 г VII и 0,11 г 2,2'-дитионафенила, т. пл. 263° (из бзл.-сп.). Для идентификации XV превращен в S-2-тионафенилтиогликолевую к-ту, выход 85%, т. пл. 100–101° (из воды); 2,4-динитрофенил-2-тионафенилсульфид, т. пл. 162–162,5° (из лед. CH<sub>3</sub>COOH), и 2,2'-дитионафенилди-сульфид, т. пл. 114,5–115° (из бзл.-сп.). К спирт. р-ру C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa (из 1,01 г атома Na) добавляют 1 моль XV и 1 моль BrCH<sub>2</sub>CH(ONCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, кипятят 4 часа и выделяют XVI, выход 70%, т. кип. 115–120°/0,03 мм, ДНФГ, т. пл. 157–158° (из этилацетата-сп.). Р-р 4,95 г XVI в C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> добавляют к 15 г P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в 7,5 мл 85%-ной H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, кипятят 4 часа, разбавляют водой, экстрагируют C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> и получают XIV, выход 48%, т. кип. 120–150°/2 мм, т. пл. 61–61,5° (из CH<sub>3</sub>OH); XIV·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, т. пл. 124–125° (из CH<sub>3</sub>OH). XVIII получен аналогично III, выход 95%, т. пл. 97–97,5° (из сп.); ДНФГ, т. пл. 194–195° (из этилацетата). XVIII циклизуют аналогично XVI в р-ре C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl, выход XIX 70%, т. кип. 178–185°/1,5 мм, т. пл. 57,5–58° (из CH<sub>3</sub>OH-ацетона); пикрат, т. пл. 121° (из сп.). 0,5 г XIX нагревают с 0,36 г Se (310–320°, 8 час.), экстрагируют C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> и выделяют XVII, выход 61%, т. пл. 140–140,5° (из бзл.-сп., после сублимации 90–120°/0,07 мм); пикрат, т. пл. 145–146° (из сп.). Спирт. р-р 6 г XV и 14,5 мл 10%-ного NaOH добавляют к спирт. р-ру 6,27 г X, кипятят 3 часа и получают XX, выход 98,5%, т. пл. 129–130°. 3 г XX и 16,53 г SnCl<sub>2</sub> в конц. HCl нагревают 1 час при 100°, добавляют (2 часа) 5 г Sn и 16 мл конц. HCl, кипятят 1 час, разбавляют водой, подщелачивают и выделяют XXI, выход 93%, т. пл. 82–83°; тозилат, т. пл. 119–120°. 1 г XXI диазотируют в конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и лед. CH<sub>3</sub>COOH, диазораствор разбавляют, добавляют 0,6 г Cu, нагревают 1 час при 100°, извлекают эфиром и перегоняют (т. кип. 173–185°/1 мм) выделяют 2 мг XVII. 1 г XXI диазотируют *изо*-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>ONO в диоксане. Полученную соль обрабатывают 4 г NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> и Cu (1 час, 80°), реакционную смесь экстрагируют эфиром и выделяют XXII, выход 50%, т. пл. 61° (из сп.). Часть XV см. РЖХим, 1958, 17929.

39652. О некоторых новых производных фенилэтилуксусной кислоты. Сообщение II. Ди-Пако, Тауро (Su alcuni nuovi derivati dell'acido fenil-etil-acetico. Nota II. Di Pao G. F., Tauro C. S.), Farmaco. Ed. scient., 1957, 12, № 5, 347–356 (итал.; реангл.)

С целью изучения влияния на холестериновый обмен синтезирован ряд аминоксифиров C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NRR' (I) и их четвертичных солей. 8,8 г β-хлорэтилового эфира фенилэтилуксусной к-ты (II) и 5,5 г пирролидина нагревают 4 часа при 130°, получают I (NRR' = пирролидил), т. кип. 181–183°/12 мм; хлоргидрат, т. пл. 112° (из сп.); йодэтилат, т. пл. 119° (из сп.). Аналогично из II и соответствующих аминов получают I [приведены NRR', т. кип. в °C/мм, т. пл. в °C (из сп.) хлоргидрата и йодметилата] пиперидил, 193–195/14, 122, 119, йодэтилат, т. пл. 88° (из сп.); морфолинил, 230/31, 142, 137 (из CH<sub>3</sub>OH); NHCH<sub>3</sub> (р-ция проводится при 100° в абс. спирте), 183–205/14, 108, —; NHC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (р-ция проводится при 50° в абс. спирте), 195–200/8, 90–92, —; N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OOCCH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, 190–195/12, 212–213 (дихлоргидрат), 188 (дйодметилат). При р-ции II с H<sub>2</sub>NCH<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>NC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> в качестве побочных продуктов

Sci., 1941, 2-й, 11-12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 103, 104, 105, 106, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 121, 122, 123, 124, 125, 126, 127, 128, 129, 130, 131, 132, 133, 134, 135, 136, 137, 138, 139, 140, 141, 142, 143, 144, 145, 146, 147, 148, 149, 150, 151, 152, 153, 154, 155, 156, 157, 158, 159, 160, 161, 162, 163, 164, 165, 166, 167, 168, 169, 170, 171, 172, 173, 174, 175, 176, 177, 178, 179, 180, 181, 182, 183, 184, 185, 186, 187, 188, 189, 190, 191, 192, 193, 194, 195, 196, 197, 198, 199, 200, 201, 202, 203, 204, 205, 206, 207, 208, 209, 210, 211, 212, 213, 214, 215, 216, 217, 218, 219, 220, 221, 222, 223, 224, 225, 226, 227, 228, 229, 230, 231, 232, 233, 234, 235, 236, 237, 238, 239, 240, 241, 242, 243, 244, 245, 246, 247, 248, 249, 250, 251, 252, 253, 254, 255, 256, 257, 258, 259, 260, 261, 262, 263, 264, 265, 266, 267, 268, 269, 270, 271, 272, 273, 274, 275, 276, 277, 278, 279, 280, 281, 282, 283, 284, 285, 286, 287, 288, 289, 290, 291, 292, 293, 294, 295, 296, 297, 298, 299, 300, 301, 302, 303, 304, 305, 306, 307, 308, 309, 310, 311, 312, 313, 314, 315, 316, 317, 318, 319, 320, 321, 322, 323, 324, 325, 326, 327, 328, 329, 330, 331, 332, 333, 334, 335, 336, 337, 338, 339, 340, 341, 342, 343, 344, 345, 346, 347, 348, 349, 350, 351, 352, 353, 354, 355, 356, 357, 358, 359, 360, 361, 362, 363, 364, 365, 366, 367, 368, 369, 370, 371, 372, 373, 374, 375, 376, 377, 378, 379, 380, 381, 382, 383, 384, 385, 386, 387, 388, 389, 390, 391, 392, 393, 394, 395, 396, 397, 398, 399, 400, 401, 402, 403, 404, 405, 406, 407, 408, 409, 410, 411, 412, 413, 414, 415, 416, 417, 418, 419, 420, 421, 422, 423, 424, 425, 426, 427, 428, 429, 430, 431, 432, 433, 434, 435, 436, 437, 438, 439, 440, 441, 442, 443, 444, 445, 446, 447, 448, 449, 450, 451, 452, 453, 454, 455, 456, 457, 458, 459, 460, 461, 462, 463, 464, 465, 466, 467, 468, 469, 470, 471, 472, 473, 474, 475, 476, 477, 478, 479, 480, 481, 482, 483, 484, 485, 486, 487, 488, 489, 490, 491, 492, 493, 494, 495, 496, 497, 498, 499, 500, 501, 502, 503, 504, 505, 506, 507, 508, 509, 510, 511, 512, 513, 514, 515, 516, 517, 518, 519, 520, 521, 522, 523, 524, 525, 526, 527, 528, 529, 530, 531, 532, 533, 534, 535, 536, 537, 538, 539, 540, 541, 542, 543, 544, 545, 546, 547, 548, 549, 550, 551, 552, 553, 554, 555, 556, 557, 558, 559, 560, 561, 562, 563, 564, 565, 566, 567, 568, 569, 570, 571, 572, 573, 574, 575, 576, 577, 578, 579, 580, 581, 582, 583, 584, 585, 586, 587, 588, 589, 590, 591, 592, 593, 594, 595, 596, 597, 598, 599, 600, 601, 602, 603, 604, 605, 606, 607, 608, 609, 610, 611, 612, 613, 614, 615, 616, 617, 618, 619, 620, 621, 622, 623, 624, 625, 626, 627, 628, 629, 630, 631, 632, 633, 634, 635, 636, 637, 638, 639, 640, 641, 642, 643, 644, 645, 646, 647, 648, 649, 650, 651, 652, 653, 654, 655, 656, 657, 658, 659, 660, 661, 662, 663, 664, 665, 666, 667, 668, 669, 670, 671, 672, 673, 674, 675, 676, 677, 678, 679, 680, 681, 682, 683, 684, 685, 686, 687, 688, 689, 690, 691, 692, 693, 694, 695, 696, 697, 698, 699, 700, 701, 702, 703, 704, 705, 706, 707, 708, 709, 710, 711, 712, 713, 714, 715, 716, 717, 718, 719, 720, 721, 722, 723, 724, 725, 726, 727, 728, 729, 730, 731, 732, 733, 734, 735, 736, 737, 738, 739, 740, 741, 742, 743, 744, 745, 746, 747, 748, 749, 750, 751, 752, 753, 754, 755, 756, 757, 758, 759, 760, 761, 762, 763, 764, 765, 766, 767, 768, 769, 770, 771, 772, 773, 774, 775, 776, 777, 778, 779, 780, 781, 782, 783, 784, 785, 786, 787, 788, 789, 790, 791, 792, 793, 794, 795, 796, 797, 798, 799, 800, 801, 802, 803, 804, 805, 806, 807, 808, 809, 810, 811, 812, 813, 814, 815, 816, 817, 818, 819, 820, 821, 822, 823, 824, 825, 826, 827, 828, 829, 830, 831, 832, 833, 834, 835, 836, 837, 838, 839, 840, 841, 842, 843, 844, 845, 846, 847, 848, 849, 850, 851, 852, 853, 854, 855, 856, 857, 858, 859, 860, 861, 862, 863, 864, 865, 866, 867, 868, 869, 870, 871, 872, 873, 874, 875, 876, 877, 878, 879, 880, 881, 882, 883, 884, 885, 886, 887, 888, 889, 890, 891, 892, 893, 894, 895, 896, 897, 898, 899, 900, 901, 902, 903, 904, 905, 906, 907, 908, 909, 910, 911, 912, 913, 914, 915, 916, 917, 918, 919, 920, 921, 922, 923, 924, 925, 926, 927, 928, 929, 930, 931, 932, 933, 934, 935, 936, 937, 938, 939, 940, 941, 942, 943, 944, 945, 946, 947, 948, 949, 950, 951, 952, 953, 954, 955, 956, 957, 958, 959, 960, 961, 962, 963, 964, 965, 966, 967, 968, 969, 970, 971, 972, 973, 974, 975, 976, 977, 978, 979, 980, 981, 982, 983, 984, 985, 986, 987, 988, 989, 990, 991, 992, 993, 994, 995, 996, 997, 998, 999, 1000.

выделены метиламид и этиламид фенилэтилуксусной к-ты, т. пл. 96—97° и 82° соответственно. 2,1 г фенилэтилуксусной к-ты (III), 2,2 г хлоргидрата пирролидинилхлорида, 4,5 г  $K_2CO_3$  и 18 мл триэтиламина нагревают 10 час. при 40—50° и затем кипятят 18 час., выделяют I (NRR' = пирролидин). Аналогично получают все вышеуказанные I, а также  $\alpha$ -метил- $\beta$ -диметиламиноэтиловый эфир фенилэтилуксусной к-ты, т. кип. 155—158°/10 мм; йодметилат, т. пл. 98° (из этилацетата). Смешивают эквивалентные кол-ва хлорангидрида III и  $\beta$ -метил (или этил)-аминоэтанола, нагревают 1 час при 120°, выделяют I (NRR' =  $NHCH_3$  или  $NHCH_2CH_3$ ). К 1,8 г пирролидина в 30 мл толуола прибавляют 3,66 г хлорангидрида III, кипятят 5 час., получают N-фенилэтилацетилпирролидин, т. кип. 186°/15 мм, т. пл. 42°. Аналогично образуются N-фенилэтилацетилпиперидин, т. кип. 182—184°/25 мм, и N-фенилэтилацетилморфоллин, т. кип. 187—190°/16 мм. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 15319. С. Завьялов 39653.

Факторы роста растений. XIII. О 2-метилпиррол-4-уксусной кислоте. Жюлиа (Facteurs de croissance des plantes. XIII. Sur l'acide méthyl-2 pyrrole-4 acétique. Julia Marc), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 7, 931—932 (франц.)

2-метилпиррол-4-уксусная к-та (I) синтезирована по схеме: дигидроный эфир 5-метил-2-карбокси-3-уксусной к-ты (II, III к-та)  $\rightarrow$  III  $\rightarrow$  I. Смесь 2,3 г II (см. MacDonald, S. F., J. Chem. Soc., 1952, 4176), 10 мл воды и 1,2 г NaOH кипятят 2 часа, охлаждают до 0° и подкисляют 4 н. HCl, получают III, выход 1,7 г (неочищ.), т. пл. 165° (из бэл.-сп.). Небольшие кол-ва III (~100 мг) подвергаются сублимации при 200°/0,02 мм, сублимат от нескольких операций растворяют в эфире, извлекают р-ром  $NaHCO_3$ , щел. р-р подкисляют и извлекают эфиром, получают I, выход 15 г (из 200 мг III), т. пл. 65° (возгонка при 90—100°/0,02 мм). Перегонка III в вакууме приводит к декарбоксилированию и образованию 2,4-диметилпиррола. К эфирному р-ру ~0,003 моля  $CH_2N_2$  прибавляют 0,0055 моля III, фильтруют, упаривают, остаток кипятят с петр. эфиром (т. кип. 70—80°), отделяют нерастворившуюся часть и фильтрат упаривают, получают диметилловый эфир III (IV), выход 50%, т. пл. 62° (из петр. эф. или водн. сп.). Из нерастворимой в петр. эфире части (0,45 г) получают 2-карбометокси-5-метилпиррол-3-уксусную к-ту (V), выход 40%, т. пл. 167° (из бэл.). При нагревании в вакууме (т-ра бани 200—220°) V перегоняется без изменения. При частичном омылении IV (нагревание 0,4 г с 25 мл 0,1 н. р-ра NaOH) получают V. При биол. испытании найдено, что I не оказывает влияния на развитие растений. Сообщение XII см. РЖХим, 1958, 36167. А. Травин 39654.

Реакции циклизации. Сообщение III. Конденсация циклогексанон-2-уксусной-1 кислоты с первичными ароматическими аминами, сопровождающаяся циклизацией. Берто, Курцман (Cyclisierungsreaktionen. III. Mitteilung. Die cyclisierende Kondensation von Cyclohexanon-(2)-essigsäure-(1) mit primären aromatischen Aminen. Bertho Alfred, Kurtzmann Hans), Chem. Ber., 1957, 90, № 10, 2319—2325 (нем.)

В отличие от исследованных ранее  $\gamma$ -кетокислот (см. сообщение II, РЖХим, 1957, 54407) циклогексанон, 2-уксусная-1 к-та (I) дает при конденсации с ароматич. аминами в присутствии доноров протонов не производные  $\Delta^4$ -гомокарбостирила, а N-Ar-2-оксо-2,3,4,5,6,7-гексагидроиндолы (II). Р-ция происходит и в отсутствие ионов  $H^+$ . При нагревании с крепкой HCl II легко расщепляются на исходные в-ва. При гидроировании II превращаются в N-Ar-2-оксооктагидроиндолы (III). Действием  $LiAlH_4$  III как и II восстанавливаются в N-Ar-октагидроиндолы (IV). По-видимому, III

и IV представляют собою *цис*-изомеры. 1 г I и 4 г анилина (V) кипятят 6 час., обрабатывают разб. HCl и извлекают эфиром II (Ar =  $C_6H_5$ ) (IIa), выход 64,3%, т. пл. 122—122,5° (из  $CH_3OH$  или ацетона). 4 г I, 5 г хлоргидрата V и 16 г V кипятят 7—8 час., выход IIa 51,2%. Из 3 г *о*-толуидина, 3 г его хлоргидрата и 3 г I (165°, 8 час.) получают II (Ar =  $C_6H_4CH_3-o$ ), выход 39,5%, т. пл. 115° (из ацетона). Из 3 г I и 15 г *м*-толуидина (кипение, 6 час.) получают II (Ar =  $C_6H_4CH_3-m$ ), выход 63,6%, т. пл. 108° (из ацетона). Из 3 г I и 12 г *п*-толуидина в тех же условиях образуется II (Ar =  $C_6H_4CH_3-n$ ), выход 54,1%, т. пл. 116° (из ацетона). 0,5 г IIa гидрируют в 50 мл этилацетата над 0,1 г  $PtO_2$  (3 часа); выход III (Ar =  $C_6H_5$ ) (IIIa) 90%, т. пл. 86—86,5° (из эф.). Аналогично синтезируют следующие III (указано значение Ar, выход в %, т. пл. в °C):  $C_6H_4CH_3-o$ , 91, 83—83,5 (из эф.);  $C_6H_4CH_3-m$ , 92, 53,5—54,5 (из эф.);  $C_6H_4CH_3-n$ , 93,8, 86,5. 1,05 г IIIa кипятят 15 час. с 0,3 г  $LiAlH_4$  в 50 мл абс. эфира, выход IV (Ar =  $C_6H_5$ ) (IVa) 96,9%, т. пл. 53—54° (из эф.). 1 г IIa восстанавливают действием 0,5 г  $LiAlH_4$  в 100 мл абс. эфира и получают IVa, перегоняющийся при 75—95° (т-ра бани)/0,001 мм, и примерно равное кол-во в-ва неустановленного строения (VI) с т. пл. 155,5—156,5° (из ацетона). При восстановлении IIa в тетрагидрофуране VI не образуется. Кипячение 15 г *п*-ксилидина, 3 г его хлоргидрата и 3 г I (8 час.) в атмосфере  $N_2$  привело к образованию *п*-ксилида I, выход 44,9%, т. пл. 169—170° (из ацетона). Нагревание I с *виц*-ксилидином не дало результатов. При нагревании циклопентанон-2-уксусной-1 к-ты с V до кипения или под давлением образуется сиропобразное в-во, которое не является 1-фенил-4,5-циклопентенопирролоном-2, как указывалось ранее (РЖХим, 1957, 71692), так как продукт его гидрирования отличается от полученного другим путем 1-фенил-4,5-циклопентанопирролоном-2, т. пл. 98°. Приведены кривые УФ-спектров и частоты в ИК-спектрах IIa, IIIa, IVa и 1-аза-4,5-циклопентано-6,7-бензоциклопентена.

Г. Браз

39655. О расщеплении по Гофману четвертичных бициклических оснований, содержащих азот на границе колец. I. Расщепление гидроокиси 1-метилхиноклидина. Лукеш, Штроуф, Ферлес (Über den Hofmannschen Abbau quaternärer bicyclischer Basen mit Stickstoff an der Verzweigungsstelle der Ringe. I. Die Spaltung von 1-Methylchinoclidinium-Hydroxyd. Lukes R., Strouf O., Ferles M.), Сб. чехосл. хим. работ, 1957, 22, № 4, 1173—1179 (нем.; рез. русск.)

См. РЖХим, 1957, 47964. 39656. Хиноклидины. I. 4-фенилхиноклидин как потенциальные обезболивающие средства. Перрин (Quinuclidines. I. 4-phenylquinuclidines as potential analgesics. Perrine T. D.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 11, 1484—1489 (англ.)

Синтезированы 4-фенилхиноклидин (I), 3-кето-I (II), 3-окси-I (III) и ацильные производные III для исследования их обезболивающего действия. По предварительным данным I и II активны на мышах, причем I довольно токсичен. Из 0,5 моля хлоргидрата (XГ) 1-бензил-4-циан-4-фенилпиперидина выделяется в  $C_6H_6$  основание, высушивают азеотропной отгонкой, обрабатывают 1 моле  $CH_3Li$  в эфире, через 24 часа разлагают льдом и прибавлением 6 н. HCl осаждают имин 1-бензил-4-ацетил-4-фенилпиперидина (IV) в виде XГ, т. пл. IV 92—94° (т-ра плавления здесь и далее определялась в аппарате Кофлера). XГ IV гидролизуют кипячением (5 час.) с 1 н. HCl, причем для повышения растворимости XГ добавляют спирт. По охлаждению выделяется XГ 1-бензил-4-ацетил-4-фенилпиперидина, моногидрат (V), выход 90% (неочищ.), т. пл.



251—252°, основание (Va), т. пл. 102—103° (из эф.-петр. эф. после предварительной возгонки в вакууме). 0,01 моля V в смеси 40 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$ , 9 мл воды и 1 мл 2,5 н.  $\text{HCl}$  гидрируют над 2 г 10%-ного  $\text{Pd/C}$  и получают ХГ 4-ацетил-4-фенилпиперидина, выход 100%, т. пл. 245° (из сп.). 75 ммоль V в 185 мл лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  бромруют 100 мл р-ра  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , содержащего 121 г  $\text{Br}_2$  в 1 л, и через 3 дня отделяют бромгидрат (БГ) 1-бензил-4-бромацетил-4-фенилпиперидина (VI); дополнительное кол-во VI осаждается при прибавлении эфира, выход VI 95%, т. пл. 190—238°. VI растворяют в горячей воде, быстро охлаждают и подщелачивают при размешивании с эфиром. Выделенное основание начинает циклизироваться почти сейчас же после удаления эфира, превращаясь в бромистый 1-бензил-3-кет-4-фенилхиноклидиний (VII), выход 95%, возгоняется, не плавясь, при 290—295° (из сп.). Циклизация основания VI в ацетонном р-ре заканчивается в течение нескольких минут. При обработке VII  $\text{AgNO}_3$  в водно-спирт. р-ре образуется соответствующий нитрат, т. пл. 255—256° (из сп.). Гидрированием 50 ммоль VII в смеси 250 мл воды и 350 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  над 1 г 10%-ного  $\text{Pd/C}$  (60—10 мин.) получают БГ II, выход почти колич., т. пл. 285—287° (из воды), т. пл. II 157—158° (из воды); ХГ II, т. пл. 255—270° (из сп.); семикарбазон, т. пл. 267—268° (из сп.); йодметилат, т. пл. 189—190° (из сп.). 8 г II нагревают с 4 г 95%-ного  $\text{NH}_2\text{NH}_2$ , 7 г 87%-ного КОН и 40 мл этиленгликоля (175°, 2 часа) и по охлаждению отделяют I, выход 94%, т. пл. 125° (из водн. сп. с последующей возгонкой). ХГ не плавится и разлагается в запаянном вакуированном капилляре (ЗК) до 350°, меняет форму кристаллов при 250—255° (из водн. сп.); перхлорат, т. пл. 271—273° (из водн. сп.); йодметилат, т. пл. 280—281° (из водн. сп.). 26 г II восстанавливают  $\text{LiAlH}_4$  в эфире и получают III, выход 56%, т. пл. 199,5° (из сп.); ХГ, т. пл. 339—340°. Ацетильное производное получено действием  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  на III, выход 100%, т. пл. 92—93°; ХГ, гемгидрат, т. пл. (ЗК) 275—279°. Пропионильное производное получено из III и  $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO})_2\text{O}$ , выход ХГ 88%, т. пл. 208—210°; основание, т. пл. 60° (после возгонки). 0,01 моля V нагревают с 1 г  $\text{NH}_2\text{NH}_2$ , 10 мл этиленгликоля и 2 г КОН (205°, 15 мин.) и получают гидразон Va, т. пл. 119—121° (из сп. с последующей возгонкой). Va (из 7 г V) нагревают с 4 г  $\text{NH}_2\text{NH}_2$ , 8 г 87%-ного КОН и 40 мл диэтиленгликоля (200°, 7 час.) и выделяют 1-бензил-4-этил-4-фенилпиперидин в виде ХГ (VIII), выход 4,5 г, т. пл. 280—287° (ЗК, из сп. с последующей возгонкой). 4,2 г VIII гидрируют 5 час. в 100 мл 70%-ного  $\text{CH}_3\text{OH}$  над 1 г 10%-ного  $\text{Pd/C}$ , т-ра плавления полученного ХГ 4-этил-4-фенилпиперидина (IX основание) 210—211° (из сп.-эф., с последующей возгонкой). 10,3 ммоль IX метилируют действием 2 мл 37%-ного формалина и 2 мл 90%-ной  $\text{HCOOH}$  (45 мин. при ~100°, затем кипячение 5 час.), выход N-метил-IX (X) в виде ХГ 1,9 г, т. пл. 227,5—229° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ -диоксана). Возгонка оксиметилата I (Ia) в вакууме привела к образованию маслянистого в-ва, превращенного в ХГ, очищ. возгонкой; по данным анализа последний представляет собою ХГ 1-метил-4-оксипирил-4-фенилпиперидина. При нагревании Ia в атмосфере  $\text{N}_2$  со смесью КОН и NaOH (1:1) до 350° получено винильное производное, которое после гидрирования над  $\text{PtO}_2$  оказалось идентичным X. Тем самым подтверждено приписанное I строение. Г. Браз

39657. О новом синтезе производных пиридина.

Большан, Рац Über eine neue Pyridinsynthese. Bohlmann Ferdinand, Rahtz Dieter, Chem. Ber., 1957, 90, № 10, 2265—2272 (нем.)

Карбонильные соединения ацетиленового ряда  $\text{CH}\equiv\text{CC}(\text{R})\text{O}$  (I) реагируют с содержащими акти-

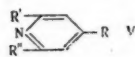
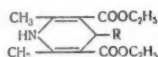
вирующую группу енаминами  $\text{R}'\text{CH}=\text{C}(\text{R}'')\text{NH}_2$  (II), образуя продукты присоединения  $\text{R}'\text{COCH}=\text{CHC}(\text{R}')=\text{C}(\text{R}'')\text{NH}_2$  (III), которые при нагревании отщепляют воду и превращаются в  $\alpha,\alpha',\beta$ - или  $\alpha,\beta$ -замещ. пиридины  $\text{N}=\text{C}(\text{R})\text{CH}=\text{CHC}(\text{R}')=\text{CR}''$  (IV). К 129 г II

( $\text{R}' = \text{COOC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{R}'' = \text{CH}_3$ ) (IIa) в 500 мл абс. спирта при 30—40° (охлаждение) прибавляют 54 г I ( $\text{R} = \text{H}$ ) и затем кипятят 30 мин.; выход III ( $\text{R} = \text{H}$ ,  $\text{R}' = \text{COOC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{R}'' = \text{CH}_3$ ) (IIIa) 90%, т. пл. 132° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). При нагревании в вакууме до 130° IIIa превращается в IV ( $\text{R} = \text{H}$ ,  $\text{R}' = \text{COOC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{R}'' = \text{CH}_3$ ) (IVa), выход 85%, т. кип. 55—60°/0,1 мм. Сходным образом из I ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ) и IIa в спирте получен III ( $\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}'' = \text{COOC}_2\text{H}_5$ ) (IIIb), выход 90%, т. пл. 135° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), который дает IV ( $\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}'' = \text{COOC}_2\text{H}_5$ ) (IVb), выход 90%, т. кип. 60°/0,1 мм. Указанное выше строение III и IV определяется тем, что при омылении IVb спирт. КОН и декарбоксилировании полученной к-ты образовались  $\alpha,\alpha'$ -лутидин. Аналогично указанному выше синтезированы следующие III и IV (приведены значения  $\text{R}$ ,  $\text{R}'$  и  $\text{R}''$ , примененный для р-ции р-ритель, выход в %, т. пл. (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) в °C, т-ра, при которой III нагревали в вакууме (у III с высокой т-рой плавления отщепление воды осуществляется путем кипячения 30 мин. с 10-кратным кол-вом лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), выход IV в %, т. кип. в °C/мм или т. пл. в °C):  $\text{H}$ ,  $\text{COCH}_3$ ,  $\text{CH}_3$ , абс. сп., 80, 153, 120, 90, — [динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 208°];  $\text{CH}_3$ ,  $\text{COCH}_3$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  (20°, 1 час), 90, 94, 120—130, 90, —;  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , —, 207, — (кипение с  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), 90, 82;  $\text{H}$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{CH}_3$ , абс. сп., —, —, — (кипение с  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), 80, 56 (из петр. эф.);  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ , сп., 85, 155, 140—150, 90, 70;  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{COOC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , 90, 164, 150—170, 90, 44 (из петр. эф.);  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CN}$ ,  $n\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$ , сп., —, 172, 170, —, 102 (из петр. эф.-эф.);  $n\text{-C}_7\text{H}_{15}$ ,  $\text{COOC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , 95, 105, 150, (IVb) 92, 125/0,1.  $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCNO}$  (V) при взаимодействии с IIa в аналогичных условиях реагирует иначе, чем I, и конденсируется с 2 молями IIa, даже если V взят в избытке. При этом образуется диэтиловый эфир 2,6-диметил-4-(пропин-1-ил)-1,4-дигидропиридиндикарбоновой-3,5 к-ты (VI), т. пл. 197° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). 0,2 г VI недолго нагревают с 0,5 мл 20%-ной  $\text{HNO}_3$  и 0,15 г  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и выделяют из реакционной смеси диэтиловый эфир 2,6-диметил-4-(пропин-1-ил)-1,4-дигидропиридиндикарбоновой-3,5 к-ты (VII), т. пл. 66°. При кипячении (1 час) 0,05 моля  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CCNO}$  с 0,1 моля IIa в 50 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  получают диэтиловый эфир 2,6-диметил-4-( $\beta$ -фенилэтинил)-1,4-дигидропиридиндикарбоновой-3,5 к-ты (VIII), т. пл. 192° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Для получения I ( $\text{R} = n\text{-C}_7\text{H}_{15}$ ) (Ia) 0,2 моля  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{CHO}$  действием  $\text{HC}\equiv\text{CMgBr}$  превращают в соответствующий карбинол (см. РЖХим, 1958, 32357), выход 70%, т. кип. 72°/0,03 мм, и окисляют действием  $\text{CrO}_3$  в ацетоне; выход Ia 60%, т. кип. 54°/0,3 мм. Приведены положения полос в УФ-спектрах ( $\lambda_{\text{макс}}$  и  $\epsilon$ ), выделенных III, ДНФГ IIIa, VI—VIII, частоты в ИК-спектрах Ia, IIIa—б, VI и VII, кривые УФ-спектров IIIa—б и ИК-спектра IIIa.

39658. Синтез  $\alpha,\alpha'$ - и  $\beta,\beta'$ -дипиридилов. Купфнер, Штрабергер (Synthese des  $\alpha,\alpha'$ - und des  $\beta,\beta'$ -Bipyridyls. Kuffner Friedrich, Straberger Friedrich), Monatsh. Chem., 1957, 88, № 5, 793—803 (нем.)

Синтезированы  $\alpha,\alpha'$ - и  $\beta,\beta'$ -дипиридилы (I, II) для сравнения с их изомерами и с основанием, которому было приписано строение II (Krumholz P., J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 4449). 0,1 моля пиридиналдигид-3 нагревают 2 часа в спирт. р-ре с 0,2 моля  $\text{CH}_3\text{C}(\text{NH}_2)=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$ , отделяют выделившиеся кристаллы и маточный р-р нагревают еще 1 час. Получают (III

R-β-пиридил, в дальнейшем В) (IIIa), выход 84%, т. пл. 195–196°. 28 г IIIa прибавляют небольшими порциями при t-ре -10° к 25 мл конц. HNO<sub>3</sub>, приливают еще немного HNO<sub>3</sub>, выдерживают 15 мин. при 15°, выливают на 400 г льда, подщелачивают при 5° и извлекают эфиром диэтиловый эфир 4-(β-пиридил)-2,6-лутидиндикарбоновой-3,5 к-ты (IV, IVa к-та), выход 96%, т. пл. 84°. 36 г IV кипятят 2 часа с водно-спирт. р-ром KOH, упаривают и выделяют V (R = B, R' = R'' = CH<sub>3</sub>) (Va) 55%, т. кип. 120–124°, главная масса 123°/0,2 мм, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5980. 9 г Va окисляют в 1 л воды р-ром 33,4 г KMnO<sub>4</sub>, прибавляемым за 20 час. при 70–90°, после обесцвечивания окисляют еще 4 часа р-ром 5 г KMnO<sub>4</sub>, извлекают из фильтра эфиром 0,8 г V при pH ~5, осаждают смесь к-т в виде Pb-солей (13 г), которые суспендируют в воде и разлагают H<sub>2</sub>S при кипячении (5 час.). Из упаренного фильтра выделяются 0,8 г V (R = B, R' = R'' = COOH) (Vb), т. разл. 250° [из HCON(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + вода]; при дальнейшем упаривании наряду с Vb и никотиновой к-той (VI) выпадает V (R = B, R' = CH<sub>3</sub>, R'' = COOH) (Vv), выход 1,8 г, т. разл. 220° (аппарат Кофлера; из воды после повторной очистки через Pb-соль). 0,8 г Vb декарбоксилированием при 250–270° превращают в II, выход 80%, т. кип. 150–155° (ТВБ)/11 мм, гигроскопичен; дипикрат, т. пл. 209° (из сп.); дистигнат, т. пл. 230° (из 1%-ного спирт. р-ра стигматической к-ты); дипикролонат, т. пл. 275° (из 1%-ного спирт. р-ра пикролоновой к-ты). I синтезирован аналогично II. Из пиридинальдегида-2 (VII) через III (R = α-пиридил, в дальнейшем А) (IIIb), выход 63%, т. пл. 197–199°, и диэтиловый эфир 4-(α-пиридил)-2,6-лутидиндикарбоновой-3,5 к-ты (VIII), выход 95%, т. пл. 96–97°, после омыления и декарбоксилирования получают V (R = A, R' = R'' = CH<sub>3</sub>) (Vg), выход 59%, т. кип. 113–115°/0,2 мм, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5975. Окисление 6 г Vg



р-ром KMnO<sub>4</sub>, как указано для Va, приводит к 24 г V (R = A, R' = R'' = COOH) (Vd), т. разл. 240° [после переосаждения водой из HCON(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 2,1 г V (R = A, R' = CH<sub>3</sub>, R'' = COOH) (Ve), т. разл. 227° (аппарат Кофлера), и пиколиновой к-те (IX). Декарбоксилированием Vd получают I, выход 88%, перегоняется при 145–155° (ТВБ)/11 мм, т. пл. 58–59°; монопикрат, т. пл. 218° (из сп.), стигнат, т. разл. 205°, пикролонат, т. разл. 276°. Vv при декарбоксилировании (220–250°) дала V (R = B, R' = CH<sub>3</sub>, R'' = H) (Vж), выход 94%, перегоняется при 155–160° (ТВБ)/12 мм, т. пл. 58–59°; дипикрат, т. пл. 199–200° (из сп.). Аналогично из Ve получен V (R = A, R' = CH<sub>3</sub>, R'' = H) (Vз), выход 82%, гигроскопичное масло, перегоняющееся при 165–170° (ТВБ)/11 мм; монопикрат, т. пл. 209° (из сп.-ацетона). При деструктивном окислении Vз р-ром KMnO<sub>4</sub> образовались IV, пиридиндикарбоновая-2,4 к-та (X), к-та предполагаемого строения V (R = A, R' = COOH, R'' = H) (Vи) и следы VI. Наличие последней показывает, что исходный VII был не вполне чист. При аналогичном окислении Vж образовались VI, X и к-та, имеющая, по-видимому, строение V (R = B, R' = COOH, R'' = H) (Vк), т. пл. в аппарате Кофлера 205–215° с последующим затвердеванием и плавлением при 236–238° (разл.; из воды). Vк при декарбоксилировании дает II. Приведены т-ры плавления в °C (из эф.-CH<sub>3</sub>OH, 1:1) перхлоратов (ПХЛ) следующих пиридинидов (ПХЛ выделяются при титровании соответствующих пикратов 0,05 н. р-ром HClO<sub>4</sub> в абс. CH<sub>3</sub>COOH): I, 239–240; II, 277–279; α,α'-, 182–183

(получен действием 70%-ной водн. HClO<sub>4</sub> на эфирный р-р основания); α,β'-, 207–208 (получен действием 70%-ной водн. HClO<sub>4</sub> на дипикрат основания в ацетоне; пикролонат, т. пл. 240–241°); β,β'-(XI), 256–258; γγ'-(XII), 314–315 (разл.); ПХЛ Vж, т. пл. 164–165°. При действии Zn-пыли в лед. CH<sub>3</sub>COOH XII дает синюю окраску; I, II и XI желтую до красновато-бурой (не очень характерную) окраску. IIIa–б интенсивно флуоресцируют при облучении кварцевой лампой. Приведены значения R<sub>f</sub> для I, II, IIIa–б, IV, Va–к и VIII.

Г. Браз 39659. Получение симметричных бисамидов, содержащих при альдегидном остатке конденсированные, гетероциклические и алициклические системы. II. Стефанович, Боянович, Чорбич, Михайлович (Добывание симметричных бисамидов коия у альдегидного остатка содержит конденсованное гетероциклическое и алициклическое прстеное. II. Стефанович Борне, Боянович Желена, Чорбич Миланка, Михайлович Михайло Љ), Гласник Хем. друштва, 1957, 22, № 1, 29–42 (серб.-хорв.; рез. англ.)

Конденсацией ацетамида (Ia) или бензамида (Ib) с гетероциклич. или алициклич. альдегидами RCHO синтезированы симметрич. бисамиды RCH(NHCOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (IIa–v) и RCH(NHCOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (IIa–d, где α R – тенил-3, 6 циклогексил, в пиридил-3, г пиридил-2, д пиридил-4); пиридинальдегиды-2 и -4 не реагируют с Ia. Конденсация инолальдегида-3 с Ia, б, осуществляемая в (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O, сопровождается ацетилированием продукта, причем получаются бисамиды RCH(NHCOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (IVa, б; R – 1-ацетилиндолил-3; α R' = CH<sub>3</sub>, б R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), строение которых подтверждено синтезом из Ia, б и 1-ацетилиндолилальдегида-3. Пирролальдегид-2 осмоляется в условиях конденсации. Смесь 0,01 моля тенилальдегида-3, 0,04 моля Ia, 1 мл (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O нагревают 4 часа при 100° и отделяют IIa, выход 61,3%, т. пл. 231° (из ацетона). Аналогично получают (указано в-во, выход в % и т. пл. в °C): IIб, 41,7, 279,5 (из сп.); IIа, 51,2, 213–214 (из 90%-ного сп.); IIб, 68,6, 250 (разл.); IVa, 70,7, 267 (из сп.); IVб, 59,8, 254–255 (из сп.), и пропилиден-N,N'-бисбензамид, 81,6, 217–218 (из сп.). Смесь 0,01 моля пиридинальдегида-3 и 0,04 моля Ia нагревают 3 часа при 180–185° и получают IIв, 67,6, 235–236 (из сп.); аналогично получают IIв, 72,5, 219 (из сп.); IIг, 98,8, 211 (из разб. сп.); IIд, 27,2, 217–218 (из разб. сп.). Сообщение I см. РЖХим, 1956, 28931. Д. Витковский

39660. Исследование в ряду пиридина. Сообщение I. Производные 6-аминоникотиновой кислоты. Феррари (Studi nella serie della piridina. Nota I. Derivati dell'acido 6-aminonicotinico. Ferrari G.), Boll. chim. farm., 1957, 96, № 12, 542–546 (итал.; рез. англ.)

6-аминоникотиновая к-та (I), т. пл. 333° (разл.; из воды), может быть получена с хорошим выходом окислением 2-ацетиламино-5-метилпиридина, т. пл. 109° (из сп.), р-ром KMnO<sub>4</sub> при 70° и щел. гидролизом образующегося ацетильного производного (АП) I, т. пл. 274–276° (из 50%-ного сп.). Метиловый эфир I, т. пл. 157–160°, дает АП, т. пл. 157° (из воды), образующее с конц. NH<sub>3</sub> при 20° 6-ацетиламиноникотинамид, т. пл. 303–306° (из воды), гидролизующийся при нагревании (6 час., 120–130°) с конц. NH<sub>3</sub> в 6-аминоникотинамид, т. пл. 243–244° (из сп.).

Д. Витковский 39661. Синтез лепидиновых оснований из ацетанилидов и оксоединений. Ардашев Б. И., Тертов Б. А., Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 11, 1715–1716

Смесь 200 мл формалина (d 1,0), 300 мл 25%-ного спирта, 20 мл конц. HCl и 200 г безвод. CaCl<sub>2</sub> размешивают до растворения, оставляют на 24 часа при



~20°, верхний слой промывают водой, нейтрализуют 5%-ным р-ром NaOH, высушивают  $K_2CO_3$  и перегоняют до 90° (в парах); получают смесь ацеталей формальдегида, выход 80%. К нагретой до 75° смеси 300 мл спирта, 200 мл ацетона, 250 г  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ , 50 г  $ZnCl_2$  и 140 мл конц. HCl прибавляют одновременно за 2,5 часа 180 мл указанной выше смеси ацеталей (порциями по 6 мл, через каждые 5 мин.) и смесь 200 г ацетанилида, 40 мл анилина, 275 мл ацетона и 384 мл спирта (порциями по 30 мл, через каждые 5 мин.), нагревают 30 мин., отгоняют р-ритель (до 100–105° в смеси), подщелачивают 40%-ным р-ром NaOH, перегоняют с водяным паром и извлекают  $C_6H_6$ ; после обычной обработки бензольного р-ра получают лецитин (I), выход 36–40 г. Аналогично из *n*-ацетотолуида получают 6-метил-I, выход 29,4%. А. Травин

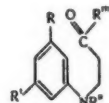
**39662. Синтез лецитиновых оснований из ариламинов и карбонильных соединений.** Тертов Б. А., Ардашев Б. И., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 11, 3026–3028

К кипящей смеси 60 мл спирта, 20 мл ацетона, 50 г  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ , 30 мл конц. HCl и 5 г  $ZnCl_2$  поочередно прибавляют (по 2 мл, через каждые 5 мин.) р-р 9,2 г параформальдегида в 60 мл спирта и смесь 30 мл анилина, 20 мл ацетона и 10 мл спирта, кипятят 30 мин., отгоняют р-ритель (до 100°), подщелачивают 40%-ным р-ром NaOH, отгоняют с водяным паром и извлекают  $C_6H_6$ ; после обычной обработки бензольного р-ра получают лецитин (I), выход 15%. В таком же опыте без  $ZnCl_2$  выход I равен 11,7%. Аналогично из *n*-толуидина и *m*-ксилидина получают соответственно 6-метил-I, выход 22%, и 6,8-диметил-I, выход 37%. А. Травин

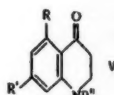
**39663. Циклические кетоамины. Часть II. Получение замещенных 1,2,3,4-тетрагидро-4-оксохинолинов и их особенности по спектроскопическим данным.** Броунольд, Манн (Cyclic keto-amines. Part II. The preparation and spectroscopic characteristics of substituted 1:2:3:4-tetrahydro-4-oxoquinolines. Braunholtz John T., Mann Frederick G., J. Chem. Soc., 1957, Oct., 4166–4173 (англ.))

Из  $CH_2=CHCOOCH_3$  (I) и первичных ароматич. аминов получены метиловые эфиры β-ариламинопропионовых к-т (II), N-ацильные производные соответствующих к-т (III) и хлорангидриды (IV). Исследован синтез из IV новых 1,2,3,4-тетрагидро-4-оксохинолинов (V) и влияние N-ацильных групп на ход циклизации. 100 мл анилина, 110 мл I и 10 мл  $CH_3COOH$  кипятят 8 час. и получают II ( $R=R'=H$ ) (IIa), выход 75%, т. кип. 132°/2,5 мм, т. пл. 38°. Аналогично из 25 г *m*-анилидина и 18 г I (кипение 12 час.) синтезируют II ( $R=H, R'=CH_3O$ ) (IIб), выход 75%, т. кип. 165–167°/1 мм, К 17,9 г IIa в 50 мл  $C_6H_6$  попеременно прибавляют  $CH_3COCl$  и пиридин по 7,9 г каждого и через 30 мин. промывают водой и р-ром соды. Выделенный из бензольного слоя сироп смешивают с 150 мл  $CH_3OH$  и 50 мл 10%-ного р-ра KOH и оставляют на 20 час. при ~20°, выход III ( $R=R'=H, R''=CH_3CO$ ) (IIIa) 50%, т. пл. 108° (из воды). 17,9 г IIa взбалтывают 1 час с 14 г  $C_6H_5COCl$  и 100 мл 10%-ного р-ра NaOH при т-ре до 50°, подкисляют и получают III ( $R=R'=H, R''=C_6H_5CO$ ) (IIIб), выход 74%, т. пл. 84–87° (из бэл.). Если р-цию проводят при 15–20°, из реакционного р-ра выделяется 13 г *N*-бензил-IIa, т. пл. 77,5–78,5° (из водн.  $CH_3OH$ ), и после подкисления фильтрата 9 г IIIб. 17,9 г IIa взбалтывают с 17,7 г  $C_6H_5SO_2Cl$  и 100 мл 10%-ного р-ра NaOH, выделившийся после подкисления сироп растворяют в 150 мл  $CH_3OH$  и 50 мл 10%-ного р-ра KOH и через 16 час. подкисляют, выход III ( $R=R'=H, R''=C_6H_5SO_2$ ) (IIIв) 33%, т. пл. 115° (из бэл.-циклогексана). Аналогично синтезируют III ( $R=H, R'=CH_3O, R''=C_6H_5SO_2$ ) (IIIг), выход 30%, т. пл.

118° (из бэл.), и III ( $R=H, R'=CH_3O, R''=n-CH_3-C_6H_4SO_2$ ) (IIIд), т. пл. 112–113° (из бэл.-циклогексана). Для синтеза IV 1 г III в 10 мл  $C_6H_6$  кипятят 30 мин. с 1 мл  $SOCl_2$ . При этом из IIIa получился сироп, бензольный р-р которого при обработке  $n-CH_3C_6H_4NH_2$  (VI) почти количественно выделял хлоргидрат VI и при действии  $AlCl_3$  (~20°) дал лишь следы кетопроизводного. Бензольный р-р IV ( $R=R'=H, R''=C_6H_5CO$ ) (IVa) при действии хлоргидрата VI выделил *n*-толуидид IIIб, выход 90%, т. пл. 134–135° (из сл.). IVa, полученный из 5 г IIIб, при обработке 5 г  $AlCl_3$  в  $C_6H_6$  (0°) реагируют с  $C_6H_6$ . Реакционную смесь оставляют на 20 час. при 20° и после разложе-



II  $R''=H, R'=OCH_3$ ;  
III  $R''=OH$ ; IV  $R'=Cl$



ния выделяют  $C_6H_5N(COC_6H_5)CH_2CH_2COC_6H_5$ , выход 65%, т. пл. 132° (из сл.); фенилгидразон (ФГ), т. пл. 166–167° (из сл.); 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 205°. При нагревании IVa (из 2 г IIIб) в 15 мл  $C_6H_5Cl$  с 2 г  $AlCl_3$  до 130–140° (5 мин.) образуется  $C_6H_5N(COC_6H_5)CH_2CH_2COC_6H_4Cl$ , выход 37%, т. пл. 113° (из сл.); ДНФГ, т. пл. 181°. IVa (из 2 г IIIб) в 15 мл  $CS_2$  обрабатывают 2 г  $AlCl_3$ , оставляют на 20 час. при 20° и получают V ( $R=R'=H, R''=C_6H_5CO$ ) (Va), выход 21%, т. пл. 118°. ДНФГ, т. пл. 254–255° (капилляр опущен при 250°). IV ( $R=R'=H, R''=C_6H_5SO_2$ ), полученный из 2 г IIIв, растворяют в  $C_6H_6$ , прибавляют 2 г  $AlCl_3$  и через 15 час. выделяют V ( $R=R'=H, R''=C_6H_5SO_2$ ) (Vб), выход 32%, т. пл. 130° (из сл.). 4,8 г IIIв кипятят в 25 мл  $C_6H_6$  с 3,2 г  $PCl_5$ , прибавляют при 0° 2,7 мл  $SnCl_4$  в 5 мл  $C_6H_6$  и через 24 часа выделяют Vб, выход 35%; ДНФГ, т. пл. 218°. Из III ( $R=R'=H, R''=n-CH_3C_6H_4SO_2$ ) (IIIе) действием  $SOCl_2$  в  $C_6H_6$  с последующей обработкой  $AlCl_3$  в том же р-рителе получают V ( $R=R'=H, R''=n-CH_3C_6H_4SO_2$ ) (Vв), выход 35–50%, т. пл. 141–142° (из сл.); ФГ, т. пл. 232° (разл.; из диоксана); ДНФГ, т. пл. 204–205°. При р-ции IIIе с  $PCl_5$  в  $C_6H_6$  с последующей обработкой  $SnCl_4$  выход Vв возрастает до ~70%. 6,7 г IIIг в 40 мл  $C_6H_6$  обрабатывают 4,2 г  $PCl_5$ , затем 3,5 мл  $SnCl_4$  при 0°, оставляют на 15 час. при ~20° и выделяют V ( $R=H, R'=CH_3O, R''=C_6H_5SO_2$ ) (Vг), выход 47%, т. пл. 138–139° (из сл.); ДНФГ, т. пл. 201°. В маточных р-рах V ( $R=CH_3O, R'=H, R''=C_6H_5SO_2$ ) не обнаружены. 2 г Vг, 2 мл  $CH_3COOH$ , 0,5 мл воды и 2 мл конц. HCl кипятят 3 часа и получают V ( $R=R'=H, R'=CH_3O$ ), выход 63%, т. пл. 139° (из сл.); ДНФГ, т. пл. 274°. 4 г IIIд в 25 мл  $C_6H_6$  кипятят с 2,6 г  $PCl_5$  (30 мин.) и затем циклизуют действием 2,1 мл  $SnCl_4$ , как указано выше. Получают V ( $R=H, R'=CH_3O, R''=n-CH_3C_6H_4SO_2$ ) (Vд), выход 20%, т. пл. 104–105° (из сл.); ДНФГ, т. пл. 182–184° (вторичное плавление при 212°), и V ( $R=CH_3O, R'=H, R''=n-CH_3C_6H_4SO_2$ ) (Ve), выход 20%, т. пл. 114° (из сл.); ДНФГ, т. пл. 202°. Из полученных результатов видно, что при  $R''=C_6H_5CO$  циклизация IV с образованием V деактивируется в значительно большей степени, чем при  $R''=C_6H_5SO_2$  или  $n-CH_3C_6H_4SO_2$ , и одновременно промотируется р-ция с ароматич. р-рителем. Приведены частоты в ИК-спектрах Va–е, V ( $R=R'=H, R''=CH_3$ ) (Vж) и V ( $R=R'=H, R''=C_6H_5$ ), положение полос в УФ-спектрах ( $\lambda_{max}$  и  $\epsilon$ ) Vб, Vг–е, ДНФГ Vд–е и кривые УФ-спектров V ( $R=R'=R''=H$ ), Va, Vв и Vж. Полученные спектроскопич. данные подтверждают строение Vг–е и указывают на наличие в V частичного взаимодействия амидного типа между  $\equiv N$ -

и СО-группой. Это взаимодействие недостаточно сильно, чтобы подобные соединения утратили нормальную реакционную способность (НРС) как кетоны и как основания. Более того, можно ожидать, что стерич. факторы, уменьшающие копланарность СО- и  $\equiv$ N-групп и ароматич. ядра, повысят их НРС. Предыдущую часть см. РЖХим, 1957, 26853. Г. Браз

39664. Синтез *транс*- $\Delta^{6,7}$ -октагидроизохинолина.

Геррманек, Тройнек (Synthese von *trans*- $\Delta^{6,7}$ -Oktahydroisochinolin. Heřmánek S., Trojáněk J.), Сб. чехосл. хим. работ, 1957, 22, № 4, 1157—1161 (нем.; рез. русск.)  
См. РЖХим, 1958, 14332.

39665. Конденсированные полиядерные пергидросоединения, содержащие азот. VII. Дегидрирование гидрированных акридинов над палладием. Масамунэ, Хомма (Masamune Tadashi, Homma Giichiro), Нихон кагаку, дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, 77, № 12, 1766—1770 (японск.)

9,10-дигидроакридин (I) дегидрируется над Pd (см. сообщение VI, РЖХим, 1958, 1301) при 350° (0,5 часа) до акридина (II), выход 9%. В тех же условиях II превращается в I с выходом 36%. 1,2,3,4-тетрагидроакридин (III) не дегидрируется до 150° при 200 и 250° (здесь и далее 1 час) превращается в I (выход 28 и 42% соответственно); при 370° наряду с 37% I получено 11,2% II. Аналогично соответствующим гидрированным карбазолам *цис*- и *транс*-1,2,3,4,9,10,4а,9а-октагидроакридины (IV, V) отличаются между собой по способности к дегидрированию; IV не дегидрируется до 150°; при 200° дает следы I и перегруппировывается на 18% в 1,2,3,4,5,6,7,8-октагидроакридин (VI); при 250° дает 20% I и 20% III; V дегидрируется уже при 150° с образованием 15% III и перегруппировкой на 13% в VI; при 200° дает 1,8% I, 13% III, 3,8% V и 55% VI. При 250° дает 36% I, 23% III и 22% VI. VI начинает дегидрироваться при 200°; при 250° дает 49% I и 29% III. Дегидрирование  $\alpha$ -(VII),  $\beta$ -(VIII) и  $\gamma$ -(IX)-пергидроакридинов проходит примерно одинаково; при 200° VII дает 4,1% III, 3,5% V, 5,3% VI; VIII дает 2,6% III, 2,0% V, 3,4% VI и переходит на 50% в VII; IX дает следы I, 13% III, 2,8% V, 7,5% VII и переходит на 31% в VII; при 250° VII дает 5,6% I, 14% III и 19% VI; а VIII дает 19% I, 35% III, 1% V и 7,7% VI. Приведены УФ-спектры I—III, IV, V, VI и реакционных смесей. Л. Яновская

39666. Реакции производных гидразина. XIV. Новый метод синтеза 3-алкилпиразолинов. Кост А. Н., Ершов В. В., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 6, 1722—1726

Найдено, что йодметилаты (ИМ)  $\beta$ -аминокетонов (АК) алифатич. и алициклич. ряда при действии  $N_2H_4 \cdot H_2O$  (I) отщепляют четвертичную аминогруппу и превращаются в пиразолины (обсуждается механизм р-ции). С самими АК эту р-цию провести не удается. Так 4-диметиламинобутанон-2 (II) с I дает устойчивый гидразон, тогда как  $\beta$ -диалкиламинопропиофеноны, как ранее было показано (см. сообщение XIII, РЖХим, 1958, 28800), с I легко образуют 3-арилпиразолины. Кипятили 7 час. 100 мл ацетона, 14 г тонко измельченного параформа и 32 г  $(CH_3)_2NH \cdot HCl$ , отгоняли ацетон, остаток подщелачивали под эфиром вначале 40%-ным р-ром, а затем твердой щелочью выделили II, выход 45,6%, т. кип. 72—74°/40 мм,  $n^{20}_D$  1,4240,  $d^{20}_4$  0,8723; ИМ, выход 92%, т. пл. 167° (абс. сп.). Аналогично получены другие АК (приведены последовательное время нагревания в часах, полученный АК, выход в %, т. кип. в °С/мм,  $n^{20}_D$ ,  $d^{20}_4$ , выход ИМ в % и его т. пл. в °С): 4,5 (добавка спирта и конц. HCl), 5-диметиламино-2,2-диметилпентанон-3 (III), 77,4, 74—75/14, 1,4311, 0,8569, 85, 196; 1,1,1-диметил-

амино-2-метилпентанон-3 (IV), 68, 59—61/11, 1,4286, 0,8579, 80, 155; 0,25 (добавка спирта), 2-диметиламино-метилциклогексанон-1 (V), 60,2, 98—99/16, 1,4649, 0,9465, 85, 154. К 10 мл I при перемешивании прибавляли 16 г II, высаливали щелочью и эфиром выделяли гидразон II, выход 68,3%, т. кип. 94—95°/12 мм,  $n^{20}_D$  1,4789,  $d^{20}_4$  0,9170. К 60 мл I прибавляли за 0,5 часа 128,5 г ИМ II и 140 мл  $CH_3OH$  (разогревание). Ее перемешивали 0,5 часа, кипятили 20 мин. Фильтрат упаривали в вакууме в токе  $N_2$ , добавляли твердый NaOH и эфиром (в экстракторе 10 час.) выделяли 3-метилпиразолин, выход 30,4%, т. кип. 60—62°/24 мм,  $n^{20}_D$  1,4732,  $d^{20}_4$  0,9653. Так же из ИМ III получили после 3-кратного экстрагирования 3-трет-бутилпиразолин, выход 48,4%, т. кип. 64°/7,5 мм,  $n^{20}_D$  1,4673,  $d^{20}_4$  0,9148; N-фенилкарбамидное производное, т. пл. 61,5—62° (из петр. эф.); бензильное производное, т. пл. 82° (из петр. эф.); из ИМ IV образуется 3-этил-4-метилпиразолин, выход 42,1%, т. кип. 66—67°/10 мм,  $n^{20}_D$  1,4709,  $d^{20}_4$  0,9310; N, $\alpha$ -нафтилкарбамидное производное, т. пл. 87° (из петр. эф.); ИМ V с I дал 3,4-тетраметилпиразолин, выход 38,1%, т. кип. 104—105°/12 мм,  $n^{20}_D$  1,5184,  $d^{20}_4$  1,0376; N-фенилкарбамидное производное, т. пл. 106° (из водн. сп.); бензильное производное, т. пл. 74,5° (из петр. эф.). А. Кост

39667. Реакции производных гидразина. XV. О цианэтировании пиразолинов. Кост А. Н., Ершов В. В., Суминов С. И., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 9, 2514—2517

Описано цианэтирование хлоргидратов пиразолина (I), незамещ. в положении 1, при помощи  $\beta$ -диметиламинопропионитрила (II), приводящее к образованию 1-( $\beta$ -цианэтил)-пиразолинов (III). Другим методом получен I с  $\beta$ -цианэтильной группой в положении 4 и попутно установлено строение продуктов моноцианэтирования окиси мезитила (IV). Нагревают (170° 75 мин.), встряхивая 20 г 3,5,5-триметил-I с 20 г II, охлаждают, подщелачивают 40%-ным NaOH, извлекают эфиром и перегоняют в токе  $N_2$  3,5,5-триметил-III, выход 47,9%, т. кип. 115—116°/7 мм,  $n^{20}_D$  1,4718,  $d^{20}_4$  0,9698. Аналогично получены: 4-этил-5-пропил-III (из 45 г 4-этил-5-пропил-I и 40 г II) и 5-метил-3,5-диэтил-III (34 г 5-метил-3,5-диэтил-I и 40 г II, кипячение 1 час); приведены выходы в %, т. кип. в °С/мм,  $n^{20}_D$ ,  $d^{20}_4$  соответственно: 46, 129/6, 1,4739, 0,9509; 28, 122—123,5/5, 1,4773, 0,9615. К 392 г свежеприготовленной IV прибавляют  $C_2H_5ONa$  (из 0,5 г Na и 10 мл спирта) и по каплям при 8—10° 53 г акрилонитрила, перемешивают еще 2 часа и оставляют при ~20° на 2 часа; подкисляют 2 н. HCl и получают  $\gamma$ -ацетил- $\gamma$ -изопропенилбутиронитрил (V), выход 23%, т. кип. 79—80°/1 мм,  $n^{20}_D$  1,4592,  $d^{20}_4$  0,9572; семикарбазон, т. пл. 108° (из сп.), и  $\gamma$ -ацетил- $\gamma$ -изопропенилденбутиронитрил (VI), т. кип. 88,5—90°/1,5 мм,  $n^{20}_D$  1,4780,  $d^{20}_4$  0,9825; семикарбазон, т. пл. 164° (из сп.). К 5 г V в присутствии  $C_2H_5ONa$  прибавляют 3 г  $CH_2=CHCN$ , выпадает  $\gamma$ -ацетил- $\gamma$ -изопропенилнимелонитрил, выход 71%, т. пл. 116°, который в тех же условиях получается и из VI. К 15 г  $N_2H_4 \cdot H_2O$  в 20 мл спирта прибавляют постепенно 35,7 г VI, кипятят 1,5 часа и получают неустойчивый 3,5,5-триметил-4-( $\beta$ -цианэтил)-пиразолин (VII), выход 66%, т. кип. (в токе  $N_2$ ) 132—134°/4 мм,  $n^{20}_D$  1,4920,  $d^{20}_4$  1,0201; йодметилат (в  $C_6H_6$ ), т. пл. 182° (из абс. сп.). V в аналогичных условиях дает  $CH_3C(=NNH_2)CH(CH_2CH_2CN)C(CH_3)=CH_2$ , т. кип. 126°/3 мм,  $n^{20}_D$  1,4978,  $d^{20}_4$  0,9867, который с  $C_6H_5CHO$  дает бензальазин, т. пл. 93°. Нагревают 21 г свежеприготовленного VII в присутствии мелкоизмельченной Pt и твердого KOH со следами Ag (бурая р-ция) и получают 1,1,3-триметил-2-( $\beta$ -цианэтил)-пиролопропан, выход 40%, т. кип. 67—68,5°/7 мм,  $n^{20}_D$  1,4814,  $d^{20}_4$  0,9281. П. Соков



39668. О восстановлении метилового эфира бензоил-диазоуксусной кислоты. Пфлегер, Рейнхардт (Über die Reduktion des Benzoyldiazoessigsäuremethylesters. Pflieger Robert, Reinhardt Friedrich), Chem. Ber., 1957, 90, № 10, 2404—2411 (нем.)

Показано, что строение продуктов восстановления метилового эфира бензоилдиазоуксусной к-ты (I) зависит от природы восстановителя. Взаимодействием I с  $\text{LiAlH}_4$  получают маслообразный продукт неизвестного строения. Восстановление Zn в лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  или амальгамой Al (II) приводит к образованию метилового эфира  $\beta$ -фенилгидракриловой к-ты (III) и во втором случае небольшого кол-ва метилового эфира эритро- $\beta$ -фенилсерина (IV). Восстановление амальгамой Na I приводит к смеси  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}_3$  и  $\text{NH}_2\text{NH}_2$  (V), образующихся, по-видимому, за счет расщепления I щелочью. Каталитич. гидрированием I над Pt и Pd получают IV и в качестве промежуточного продукта  $\alpha$ -гидразон метилового эфира бензоилглиоксиловой к-ты (VI). Строение VI подтверждено встречным синтезом его из метилового эфира бензоилуксусной к-ты (VII), образованием при его каталитич. гидрировании IV и взаимодействием VI с V и его производными с образованием соответствующих замещ. пиразолинов  $\text{OCN(R)N}=\text{C(C}_6\text{H}_5\text{)C}=\text{NNHX}$

(VIIIa—г, где а R =  $\text{C}_6\text{H}_5$ , X = H; б R = H, X = H; в R =  $\text{CONH}_2$ , X = H; г R =  $\text{C}_6\text{H}_5$ , X =  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). Р-р 10 г I в 100 мл лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  гидрируют при 20° над 0,1 г PdCl<sub>2</sub> и получают VI, выход 55%, т. пл. 102° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Р-р 2 г VI в 20 мл лед.  $\text{CH}_3\text{OH}$  гидрируют над 20 мг PdCl<sub>2</sub> при 20° и 760 мм, получают IV, выход 69%, т. пл. 105°. Гидрируют р-р 8 г I в 100 мл лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 2,8 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  над 100 мг PdCl<sub>2</sub> при 20° и через 12 час. выделяют IV, выход 26%; ацетат IV, т. пл. 85°. Из 0,7 г ацетата IV с 1 каплей конц. HCl получают хлоргидрат IV, выход 66%, т. пл. 183° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). К р-ру 5 г I в 100 мл эфира прибавляют 10 г II; через 3 часа пропусканием сухого HCl выделяют 16% хлоргидрата IV и перегонкой в вакууме 41% III, т. кип. 110—130°/0,5 мм. Омылением III 5%- и 30%-ным р-рами NaOH получают соответственно  $\beta$ -фенилгидракриловую (т. пл. 92°) и коричную (т. пл. 134°) к-ты. В кипящий р-р 4 г I в 100 мл лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  вносят 7 г Zn-пыли, кипятят смесь 1 час и выделяют III, выход 60%. 0,2 г VI окисляют 0,4 г  $\text{HgO}$  в 25 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$  и получают I, выход 75%, т. пл. 84° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Нагревают 0,5 г VI в 25 мл 0,1 н. р-ра NaOH и получают  $\alpha$ -гидразон бензоилглиоксиловой к-ты (IX), выход 75%, т. пл. 117° (из бэл.). Омылением 1 г VI 10 мл конц. HCl и последующим прибавлением фенилгидразина (X) выделяют VIIIг. Из 0,5 г VI и 15 мл конц.  $\text{NH}_3$  через 3 дня при 20° выделяют амид IX, выход 32%, т. пл. 163—164° (из ацетона). К суспензии 0,5 г VI в 15 мл конц.  $\text{NH}_3$  прибавляют 10%-ный р-р  $\text{CuSO}_4$  и через 3 дня получают диметилловый эфир  $\beta$ -дигбензоилантарной к-ты (XI), выход 42%, т. пл. 183—184°. XI получают также из VII, выход 63%. Смесь р-ров 0,5 г VII в 5 мл лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 5 капель X в 2 мл лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  кипятят 1 мин. и выделяют VIIIа, выход 81%, т. пл. 103° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Из 0,2 г VI и 4 капли 80%-ного  $\text{V} \cdot \text{H}_2\text{O}$  получают VIIIб, выход 34%, т. пл. 217° (из лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). Кипячением 4 часа смеси VI, V и лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  получают 3-фенилпиразолон, выход 33%, т. пл. 237°. Из смеси 0,5 г VI, 0,5 г хлоргидрата семикарбозиды и 10 мл лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  прибавлением по каплям воды получают через 12 час. VIIIв, выход 29%, т. пл. 221° (из  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). Смесь р-ров 0,5 г I в 5 мл лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 5 капель X в 2 мл лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  кипятят 1 мин. и получают VIIIг, выход 75%, т. пл. 173—174°.

Т. Краснова

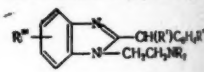
39669. Об ацилировании 1,2-дифенил-3,5-дикетопиразолидина и его производных. Музанте, Фабрини (Sulla acilazioni della 1,2-difenil-3,5-dichetopirazolidina e suoi derivati. Musante Carlo, Fabbrini Luciano), Gazz. chim. ital., 1957, 87, № 2, 181—193 (итал.)

Посредством ИК-спектров показано, что С-ацильные

производные  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NN(C}_6\text{H}_5\text{)COC(COR)=CO-}$  (I R =  $\text{C}_6\text{H}_4\text{N} + \text{H}$ , II R =  $\alpha\text{-C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{N} + \text{H}$ ), образующиеся при действии хлорангидридов никотиновой (III) и 2-фенилхинолинкарбоновой-4 к-ты (IV) на 1,2-дифенил-3,5-дикетопиразолидин (V) (РЖХим, 1955, 16373), являются внутренними солями енольных форм. Строение I и II подтверждается устойчивостью их к действию кипящей спирт. КОН. При ацилировании V с помощью хлорангидридов фенилэтилуксусной (VI) и *n*-нитробензойной к-ты получают соответствующие С-ацильные производные V (VII) и (VIII). 1,2-Дифенил-4-(*n*-аминобензоил)-3,5-дикетопиразолидин (IX), образующийся при восстановлении VIII, имеет, вероятно, строение, аналогичное строению I и II. Взаимодействие VI и IV с 1,2-дифенил-4-бутил-3,5-дикетопиразолидином (X) приводит к соответствующим О-ацильным производным X (XI) и (XII), строение которых доказано ИК-спектрами и щел. гидролизом (30 мин., кипячение с водно-спирт. КОН) в X и, соответственно, фенилэтилуксусную и 2-фенилхинолинкарбоную-1 к-ту. При р-ции 2 г V с 1,7 г хлоргидрата III в 5 мл  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$  (см. ссылку выше) образуются 2 г I, т. пл. 312—314° (разл.; из сп.). Аналогично получают (приведены в-во и т. пл. в °C): II, 323—324 (разл.); VII, 140—142 (из сп.); VIII, 223—225 (из  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). К 5 г  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в 20 мл конц. HCl постепенно при нагревании на водяной бане прибавляют 3 г VIII, нагревают 20—24 час. при 120°, выделяют IX в виде хлоргидрата, не плавится до 300°. 6,8 г X, 5 мл  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$  и 4 г VI нагревают 2—3 часа при 140° и 1 час при 180°, получают XI, т. пл. 113° (из сп.). 2,47 г X и 2,25 г IV + 1 мл  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$  (3 часа, 120°) дают XII, т. пл. 175—176° (из сп.). Приведены кривые ИК-спектров I, II и XII.

С. Завьялов  
39670. Синтезы анагетически активных производных бензимидазола с азотсодержащими заместителями. Хунгер, Кебрле, Росси, Гофман (Synthese basisch substituierter, analgetisch wirksamer Benzimidazol-Derivate. Hunger A., Kebrle J., Rossi A., Hoffmann K.), Experientia, 1957, 13, № 10, 400—401 (нем.; рез. англ.)

Конденсацией замещ. о-фенилендиаминов с хлоргидратами (XГ) иминоэфиров арилуксусных к-т и алкилированием образующихся 2-бензимидазолов хлорэтилдиметиламином в присутствии  $\text{NaNH}_2$  синтезированы новые анагетики (Ia—v), (II), (IIIa—ж) и (IV) (указаны в-во и т. пл. в °C): Ia, XГ, 184—186; б, 77—78; в, 103—104; II, 161—163; IIIa, XГ, 230—232; б, 75—76; в, XГ, 193—194; г, XГ, 216—218; д, XГ, 197—199; е, XГ, 162—164; ж, XГ, 186—189; IV, 96—98; в случае 2-бензил-5(6)-нитро-



I R' = R'' = H, а R =  $\text{C}_6\text{H}_5$ , R' = H; б R =  $\text{C}_6\text{H}_5$ , R' = 4-Cl; в R =  $\text{CH}_3$ , R' = 4-Cl; II R =  $\text{C}_6\text{H}_5$ , R' =  $\text{CONH}_2$ , R'' = 4-Cl, R''' = 5-NO<sub>2</sub>; III R' = H, R'' = 5-NO<sub>2</sub>; а R =  $\text{CH}_3$ , R' = 4-Cl; б R =  $\text{C}_6\text{H}_5$ , R' = 4-Cl; в R =  $\text{C}_6\text{H}_5$ , R' = 4-OCF<sub>3</sub> (OCF<sub>3</sub>); г R =  $\text{C}_6\text{H}_5$ , R' = 4-CH<sub>3</sub>; д R =  $\text{C}_6\text{H}_5$ , R' = 4-OCF<sub>3</sub>; е R =  $\text{C}_6\text{H}_5$ , R' = 4-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; ж R =  $\text{C}_6\text{H}_5$ , R' = 3-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; IV R =  $\text{C}_6\text{H}_5$ , R' = H, R'' = 4-Cl, R''' = 6-NO<sub>2</sub>; в R =  $\text{C}_6\text{H}_5$ , R' = R'' = H, R''' = 5-NO<sub>2</sub>; VI R =  $\text{C}_6\text{H}_5$ , R' = R'' = H, R''' = 6-NO<sub>2</sub>.

бензимидазола этим путем получены соединения (V) и (VI), т. пл. 82—89 и 96—98°; строение V подтвер-

получено синтезом из 2,4-NH<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> и XI иминоэтилового эфира бензилуксусной к-ты. Л. Щукина

39671. Бензо-[d]-пиридо-[a]-бензимидазол-4,9-хинон. Труитт, Купер, Вуд (Benzo-[d]-pyrido-[a]-benzimidazole-4,9-quinone. Truitt Price, Cooper James Erwin, III, Wood Frank M., Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 21, 5708—5710 (англ.)

При кипячении 2-аминопиридина (I) с 2-ацетамидо-3-хлор-1,4-нафтохиноном (II) в n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH получен бензо-[d]-пиридо-[a]-бензимидазол-4,9-хинон (III), а I с 2,3-дихлор-1,4-нафтохиноном (IV) в спирте дает 2-хлор-3-(2-пиридиламино)-1,4-нафтохинон (выход 91%), который лишь при нагревании в CH<sub>3</sub>COOH циклизует в III. Продолжительное кипячение (12 час.) I со II в CH<sub>3</sub>OH приводит к 2-хлор-3-окси-1,4-динафтохинону, который при нагревании с C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub> в спирте образует 2-анилино-3-окси-1,4-нафтохинон. 2-ацетамидопиридин с II и IV не реагирует. III при гидрировании над Pt в (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O образует диакетокси-III (V), который 10%-ной NaOH гидролизует при окислении на воздухе обратно в III. 5 г II, 3,5 г I в 40 мл n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH кипятят 4 часа, получают III, выход 50%, т. пл. 306° (из лед. CH<sub>3</sub>COOH). 2,5 г III в 20 мл CH<sub>3</sub>COOH и 20 мл (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O с Pt гидрируют при 0,7 ат, получают V, выход 70%, т. пл. 194°.

39672. Синтезы производных пиразолона. IV. Синтез 1-метил-2-фенил-5-R-1,4,5,6-тетрагидропирило-[3,4-c]-пиразолона-3(2H) и родственных соединений. Ито (Ito Isoo), Якутаку дзасси, J. Pharm. Soc. Japan, 1957, 77, № 7, 707—710 (японск.; рез. англ.)

Действием 2,2 моля N-бромсукцинимиды (I) на 1 моль 1-фенил-2,3,4-триметил-3-пиразолинона-5 в 100 мл CCl<sub>4</sub> или 1,15 моля I на 1 моль 1-фенил-2,4-диметил-3-бромметил-3-пиразолинона-5 (II) получен BrN<sub>2</sub>C-C=C(CH<sub>2</sub>Br)N(CH<sub>3</sub>)N(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)CO (III), выход 87,1%, т. пл.

187° (разл.; из сп.). Из III с рядом аминов приготовлены новые производные пиразолина (IV), где R — остаток амина (приводятся кол-во III в г, амин и его



кол-во в г, кол-во спирта в мл, т-ра р-ции в °C, продолжительность р-ции в часах, выход IV в %, т. пл. в °C): 1, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>, 0,77, 3, 140, 1,5, —, 241 (разл.; из сп.); 1,2, n-H<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, 1,37, 3, 130, 3, 81, 135; 2, o-H<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, 2,28, 3, 130, 2, 64,5, 194 (разл.; из лигр.-сп.); 2, n-H<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>, 1,75, 5, 140, 3, 62,1, 117 (из сп.); 1, o-H<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>, 0,9, 5, 140, 2, 53,5, 208 (разл.; из ацетона); 2, 4-аминоантипирин, 3,38, 5, 130, 2, 43,1, 216 (из сп.). При нагревании (90°, 3 часа) 2 г III с 0,81 г (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH в 5 мл диоксана получен C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NCOC[CH<sub>2</sub>N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]=C[CH<sub>2</sub>N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]NCH<sub>3</sub>; хлорпла-

тинат, т. пл. 219—220° (из водн. ацетона). С теми же аминами II образует соединения общей ф-лы C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NCOC(CH<sub>3</sub>)=C(CH<sub>2</sub>NHR)NCH<sub>3</sub> [перечисляются R,

выход в %, т. пл. в °C (из сп.)]: C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 92,3, 184; n-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 85, 155; o-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 82,4, 192; n-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 85,7, 172; o-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 86,8, 199; антипиринил-4, 75, 204 (разл.); C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, 72,6, 222 (пикрат; разл.; из ацетона.-сп.); NHR равен N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, 79,4, 82 (из эф.-пегр. эф.).

П. Соков

39673. Синтез производных 1,2-диамина. III. Производные сульфаниламида. Сатода, Йосида, Мори (Satoda Isao, Yoshida Niro, Mori Kazuo),

Якутаку дзасси, J. Pharm. Soc. Japan, 1957, 77, № 7, 703—706 (японск.; рез. англ.)

Из 1-хлор-4-R-фалазина (I) получены соответствующие 1-сульфаниламидопроизводные o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CR=NN=C-

NHSO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>-n (II) сплавлением (150—170°) I с K-солью сульфаниамида (метод А) или конденсацией 1-амино-4-R-фалазина с n-CH<sub>3</sub>CONHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>Cl в C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N и гидролизом полученного N-ацетил-II (метод Б). II (R = H), т. пл. 240—242°, и II (R = CH<sub>3</sub>), т. пл. 262°, получен по А и Б; 1-сульфаниламидо-3-метил-4-(3H)-фалазинон, т. пл. 220°, получен по Б из 1-амино-3-метил-4-(3H)-фалазинина (III), т. пл. 158—160°. 1-аминофалазин, т. пл. 212—214°, и 1-амино-4-метилфалазин, т. пл. 212°, приготовлены нагреванием (100°, 1—2 часа) соответствующих I с фенолом в присутствии K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и сплавлением (150—160°, 30 мин.) полученного феноксипроизводного (т. пл. 106—108° и 137—139° соответственно) с CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>. III получен из 2-метил-2,3-дигидро-1,4-фалазинидина (IV), т. пл. 239—240°, хлорированием (3,5 г IV, 10 мл POCl<sub>3</sub>, 100°, 30 мин.) в 1-хлор-3-метил-4-(3H)-фалазинон (V), т. пл. 129°, с последующей обработкой NH<sub>3</sub> (2 г V, 0,1 г порошка бронзы, 100 мл 28%-ного NH<sub>4</sub>OH, 120—140°, 30 час.) или конденсацией фталевой к-ты с NH<sub>2</sub>NHCH<sub>3</sub> в 3-метил-4-оксо-3,4-дигидрофалазинкарбоную-1 к-ту и преобразованием последней по Курцусу.

П. Соков

39674. Изучение пиримидинов. Неустойчивость пиридинсульфонов в присутствии перекиси водорода. Цзи Юй-фын, Чэнь Шу-фын (Pyrimidine research: the instability of pyrimidine-sulfones in the presence of hydrogen peroxide. Chi Yue-he-fong, Chen Shu-fund), Кэсюэ цзюэ, Sci. Rec., 1957, 1, № 3, 31—36; Чжунго кэсюэ, Scientia sinica, 1957, 6, № 3, 477—492 (англ.)

Изучены продукты окисления и влияние конц-ии H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> на процессе окисления 4-замещ. 2-этилмеркапто-5-метилпиримидинов C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SC=NCH=C(CH<sub>3</sub>)C(X)=N

(I), где а X = Cl, б X = OCH<sub>3</sub>, в X = OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, г X = NH<sub>2</sub>, д X = NHCH<sub>3</sub>, е X = N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. При окислении I в кипящем спирте 30%-ной H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> образуются смеси соответствующих сульфонов I (IIa—e) и 2-оксипиримидинов HOC=NCH=C(CH<sub>3</sub>)C(X)=N (IIIa—e) (перечислены I,

т. пл. соответствующих II и III в °C): а, 65—66, 321 (НО вместо Cl) (разл.), и 4-хлор-5-метилпиридин, т. пл. 62—63° (из 50%-ного сп.); б, 67—68,5, 182—183 (из CH<sub>3</sub>OH), и IIIa (НО вместо Cl); в, 67—68, 212—213 (из воды), и IIIa (НО вместо Cl); г, 135—136,5, 288—290 (хлоргидрат, разл.); д, 138—140, 235 (из сп.); е, 139—140, 232 (из сп.). Увеличение конц-ии H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> от 3 до 36% изменяет соотношение в продуктах окисления между II и III в пользу III. Разделение смесей осуществляют следующим образом: продукт окисления кипятят в этилацетате (в случае Iб используют HCOOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), горелый р-р фильтруют, из маточного р-ра отделяют II, из нерастворившегося осадка выделяют III. При обработке Iа CH<sub>3</sub>ONa, водн. CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> и HN(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> соответственно получают Iб, т. кип. 104—105°/4 мм; Iд, хлоргидрат, т. пл. 228—229°, Iе, хлоргидрат, т. пл. 223—224°. Авторы считают, что превращению IIIб и IIIв в IIIа (НО вместо Cl) способствует образующаяся в р-ции C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>3</sub>H.

Р. Глушков

39675. Пиримидины VII. Циклизация диэтилового эфира щавелевой кислоты и диэтилового эфира α-щавелевопропионовой кислоты с мочевиной и некоторыми ее аналогами. Лорсен, Тьюс, Кристенсен (Pyrimidines VII: cyclization of ethyl oxalate and ethyl α-oxalylpropionate with urea and certain



of its analogs. Laursen P. H., Thews W. A., Christensen B. E., J. Organ. Chem., 1957, 22, № 3, 274—277 (англ.)

Разработан метод получения парабановой (I) и тио-I (II) к-т при конденсации  $(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$  (III) с мочевиной и тиомочевинной. Однако в этих же условиях гуанидин (IV) с III дает не циклич., а линейный продукт  $\text{NH}_2\text{C}(\text{=NH})\text{NHCOSCON}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_5$  (V). Конденсация IV с  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCOSCON}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_5$  (VI) в щел. среде приводит к  $\text{NH}_2\text{C}(\text{=NH})\text{NHCOSCON}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_5$  (VII), который в кислой среде циклизуется в  $\text{OCN}=\text{C}(\text{NH}_2)-$

$\text{NHC}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$  (VIII). Последний в щел. среде

изомеризуется с расширением цикла в 2-амино-5-метил-6-оксопиримидинкарбоновую-4 к-ту (IX). При взаимодействии VI с мочевиной в кислой среде образуется этиловый эфир гидантоиденпропионовой-2 к-ты (X). Последний омыляется в соответствующую к-ту (XI), которая в щел. среде перегруппировывается в 2,6-диоксо-5-метилпиримидинкарбоновую-4 к-ту (XII). Этиловый эфир VIII (XIII) легко гидрируется в этиловый эфир 5(4)-(2-амино-4) (5)-оксо-Δ<sup>2</sup>-имидазолин-пропионовой-2 к-ты (XIV), что подтверждает его строение. В подтверждение строения полученных соединений приведены кривые УФ-спектров VIII—XIV. В 100 мл абс. спирта вносят 0,34 моля Na, 0,17 моля мочевины и при т-ре кипения прибавляют по каплям 0,17 моля III, кипятят 2 часа, охлаждают, отфильтровывают Na-соль I и 0,17 моля конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в спирте выделяют I, выход 72%, т. пл. 247° (из воды). Аналогично получают II, 72%, т. пл. 174—175° (разл.; из воды). К 0,044 моля IV в абс. спирте прибавляют 0,044 моля III, кипятят 2 часа и из соли V выделяют V, т. пл. 237° (в запаянном капилляре). К 0,04 моля IV в 60 мл абс.  $\text{CH}_3\text{OH}$  (из хлоргидрата и 0,05 моля  $\text{CH}_3\text{ONa}$ ) прибавляют 0,05 моля VI, кипятят 3 часа, охлаждают, прибавляют 3 мл лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , получают VII, выход 51% (из воды). 2 г VII в 60 мл 6 н.  $\text{HCl}$  кипятят 1,5 часа, получают VIII, выход 24,2%, т. пл. 234,5—235,5° (разл.; из воды). VIII в 50%-ном р-ре спирт.—конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (100°, 20 мин.) при pH 8 дает XIII, выход 51%, т. пл. 275° (разл.; из сп.). 490 мг XIII в 100 мл лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  гидрируют при 2,8 ат 8 час. над 100 мг Pt (из  $\text{PtO}_2$ ) и при pH 8 выделяют XIV, выход 45%, т. пл. 227—229° (из сп.). Из 7,5 мл 1 н.  $\text{KOH}$  и 340 мг VIII (~100°, 30 мин.) при подкислении 6 н.  $\text{HCl}$  получают IX, выход 62% (разл.; из воды). VI и мочевины в лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  нагревают при ~100° с одновременным насыщением  $\text{HCl}$  (0,5 часа), получают X, выход 44%, т. пл. 181—181,5° (из воды). X и 1 н.  $\text{KOH}$  (100°, 0,5 часа) дают XI, выход 61%, т. пл. 278—280° (из воды). 1 г XI в 23 мл 1 н.  $\text{KOH}$  упаривают досуха при 100°, подкисляют 6 н.  $\text{HCl}$ , получают XII, выход 60%, т. пл. 326,5—327,5° (разл.; из воды). Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 11344. М. Линькова

**39676. Конденсация монофенил- и дифенилгуанидинов с малоновыми эфирами и α-алкил-α-карбэтоксиг-бутиролактонами.** Скиннер, Ренебергер, Вогт (Condensation of monophenyl- and diphenylguanidine with malonates and α-alkyl-α-carbethoxy-γ-butyrolactones. Skinner Glenn S., Reneberger Jeanetta M., Vogt Herwart Curt), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 23, 6207—6209 (англ.)

Конденсацией (14 час.) замещ. малоновых эфиров с фенилгуанидином (I) в кипящем спирт. р-ре  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OK}$  или  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  синтезированы (в скобках указаны выход в % и т. пл. в °C) 5-н-бутил-(II) (14, 193) и 5-изоамил-(III) (20, 201) 5-этил-2-фенилминобарбитуровые к-ты; из симм-дифенилгуанидина (III) и соответствующих малоновых эфиров в аналогичных условиях получены 5,5-диэтил- (73, 176—177), 5-этил-5-изоамил- (52, 143—

144), 5,5-ди-изоамил- (37, 116—117), 5-н-бутил- (50, 128—129) и 5-этил- (10, 163—164) 1-фенил-2-фенилминобарбитуровые к-ты и 1-фенил-2-фенилминобарбитуровая к-та (90, 214—215); последняя конденсация с  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$  в горячем спирте превращена в 5-бензиден-1-фенил-2-фенилминобарбитуровую к-ту (92, 200). Строение полученных к-т подтверждено кислотным гидролизом в соответствующие барбитуровые и 1-фенилбарбитуровые к-ты. α-этил- (IVa), α-н-бутил- (IVb) и α-изоамил- (IVв)-α-карбэтоксиг-бутиролактоны конденсируются с I в 5-этил- (Va), 5-н-бутил- (Vb) и 5-изоамил- (IV)-5-β-оксипропил-2-фенилминобарбитуровые к-ты, превращенные (см. Skinner G. S., J. Amer. Chem. Soc., 1937, 59, 322) в 5-этил- [92, 190 (разл.), бромидат т. пл. 238° (разл.)], 5-н-бутил- [97, 191 (разл.)] и 5-изоамил- [84, 180 (разл.)] 5-β-бромэтилпроизводные; нагреванием трех последних с  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SNa}$  в спирте получают соответствующие 5-этил- [84, 174—175 (разл.)], 5-н-бутил- [94, 141 (разл.)] и 5-изоамил- [94, 182 (разл.)] 5-β-этилмеркапто-2-фенилминобарбитуровые к-ты, десульфурованные нагреванием 5 час. в спирте над селетным Ni в 5,5-диэтил-2-фенилминобарбитуровую к-ту, т. пл. 253° (из сп.), и IIa, б соответственно. При конденсации IVa—в с III образуются соединения  $\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{R})\text{CONHC}(\text{NHC}_6\text{H}_5)=\text{NC}_6\text{H}_5$  (VIa—в, где

а R =  $\text{C}_2\text{H}_5$ , б R =  $\text{n-C}_4\text{H}_9$ , в R =  $\text{изо-C}_5\text{H}_{11}$ ), разлагающиеся при нагревании с образованием  $\text{CO}_2$  и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  и растворяющиеся в конц.  $\text{HBr}$ . Физиологич. активность синтезированных соединений не обладают. К р-ру  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  (из 5,5 г Na и 120 мл спирта) добавляют 27,5 ммоль карбоната, размешивают 1 час, прибавляют по каплям при 20° и 0,05 моля IVa—в, нагревают 14 час. при 45°, нейтрализуют спирт. р-ром  $\text{HCl}$ , отгоняют р-ритель, остаток смешивают с 0,2 л лед. воды и 10 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и отделяют Va, выход 89%, т. пл. 197° (разл.; из 80%-ного сп.), Vb, выход 81%, т. пл. 144° (разл.), и Vв, выход 89%, т. пл. 148° (разл.). Аналогично, но в течение 48 час. при 45° получают VIa, выход 75%, т. пл. 142—143°, VIb, выход 42%, т. пл. 67° и VIв, выход 46%, т. пл. 81°. Л. Щукина

**39677. О реакциях бисамидов. XII. Реакции ароматических бисамидов с бензилцианидом, барбитуровой кислотой и 2,5-дикетопиперазином.** Стефанович, Прекайский, Михайлович (О реакциях ароматических бисамидов с бензилцианидом, барбитуром, ксиленом и 2,5-дикетопиперазином. Стефанович Борхе, Прекайский Петар, Михайлович Михайло Л.), Гласник Хем. друштва, 1957, 22, № 2, 113—120 (сербо-хорв.; рез. англ.)

Исследованы р-ции  $\text{N,N}'$ -бензиденбисацетамид (I) с фенилацетонитрилом (II), барбитуровой к-той (III) и 2,5-дикетопиперазином (IV). I и II не реагируют в  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  или в пиридине, но при нагревании (7 час., 185°) смеси эквимолярных кол-в I и II без р-рителя образуется с ~11%-ным выходом 2,3-дифенилакрилонитрил, т. пл. 85,5° (из сп.). При нагревании I с III в  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  или без р-рителя получается с выходом до 91% 5-бензиденбарбитуровая к-та, т. пл. 259°. IV реагирует с I в  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  только одной  $\text{CH}_2$ -группой даже при нагревании 12 час. при 165—168°, образуя 3-(α-ацетиламинобензил)-1,4-диацетил-2,5-дикетопиперазин, выход 29,1%, т. пл. 190,5 (из сп.), количественно гидролизующийся 1 н.  $\text{NaOH}$  (17 час., 20°) в  $\text{N}$ -(α,β-диацетилдиамино-β-фенилпропионил)-глицин, т. пл. 218° (разл.; из воды); при попытках конденсации I и IV в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  или без р-рителя образуется немного неидентифицируемых в-в и значительная часть I возвращается неизменной. 1,4-диацетильное производное IV реагирует аналогично IV. Сообщ. XI см. РЖХим, 1957, 60536. Д. В.

39678. Непосредственное приготовление некоторых дигидро- и других производных феназина. Гилман, Дитрих (The direct preparation of some dihydro and other phenazine derivatives. Gilman Henry, Dietrich Joseph J.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 23, 6178—6179 (англ.)

При последовательной обработке феназина (I)  $C_6H_5Li$ , затем  $CH_3J$  или  $C_6H_5J$  синтезированы 5-метил-10-фенил-(II) и 5,10-дифенил-(III)-5,10-дигидрофеназины соответственно; строение III доказано алкилированием его  $CH_3J$  в II и 5,10-диметил-5,10-дигидрофеназина (IV). Попытки присоединения Li к I, равно как ацилирование I ( $CH_3CO$ )<sub>2</sub>O, а также обработка его  $C_6H_5MgBr$  и  $CH_3J$ , проведенные с целью синтеза производных I, были безуспешны; в последнем случае выделена смесь I и дигидро-I. При бромировании I получен тетрабром-I (V). Смесь 3,6 г I, 1,7 г K и 25 мл  $(CH_3OCH_3)_2$  размешивают 10,5 часа, прибавляют  $CH_3J$  и  $C_2H_5OH$ , массу гидролизуют насыщ. р-ром  $NH_4Cl$ , упаривают, выделяют IV, выход 62%, т. пл. 153—155° (из сп.). Р-р 0,06 моля  $C_6H_5Li$  в 60 мл эфира прибавляют (~20°, 15 мин.) к 0,05 моля I в 60 мл тетрагидрофурана (VI), выдерживают 30 мин., прибавляют 8,5 г  $CH_3J$ , размешивают (~20°, 2 часа), смесь гидролизуют разб. HCl, выделяют II, выход 37%, т. пл. 146—147° (из сп.). Аналогично 0,06 моля  $C_6H_5Li$  в 65 мл эфира обрабатывают (15 мин.) 9 г I в 65 мл VI, выдерживают (~20°, 3,5 часа), прибавляют 15,3 г  $C_6H_5Li$ , 1 г порошка Cu и 70 мл керосина, отгоняют эфир, нагревают (210°, ~12 час.), вновь упаривают, остаток в  $C_6H_6$  хроматографируют на  $Al_2O_3$ , получают III, выход 16%, т. пл. 283—285° (из бэл.-петр. эф.). Смесь 1,5 г II, 0,33 г Li и 10 мл VI кипятят 3 дня, обрабатывают 14,2 г  $CH_3J$ , аналогично III выделяют 0,4 г IV, т. пл. 154—156° (из сп.). Смесь 9 г I, 32 г  $Br_2$  и 100 мл лед.  $CH_3COOH$  кипятят 13 час., разбавляют  $NH_4OH$ , получают 0,4 г V, т. пл. 340—341° (из пиридина).

Р. Глушков

39679. О восстановлении 5-нитроурацила дитионитом натрия. Неницеску, Аврам, Шлиам (Despre reducerea 5-nitro-uracilului cu ditionit de sodiu. Nenişescu Costin D., Avram Margareta, Şliam Elvira), Studii şi cercetări de chim., 1956, 4, № 1-2, 15—20 (рум.; рез. русск., франц.)

Предложен механизм образования мочево́й к-ты (I) и ксантина при плавлении 5-аминоурацилсульфоно-вой-4 к-ты (II) с мочевиной и формамидом соответственно. Для доказательства образования II, а не 5-сульфаминоурацила при восстановлении 5-нитроурацила дитионитом Na получили  $CONHCONHC(SO_3Na)=CN-$

$HCOSCH_3$  (III) обработкой Na-соли II укусным антидотом, метилированием III получили  $CONHCONHC-$

$(SO_3^-)CN+(CH_3)_3$  (IV) со свойствами бетанна. Из 5 г

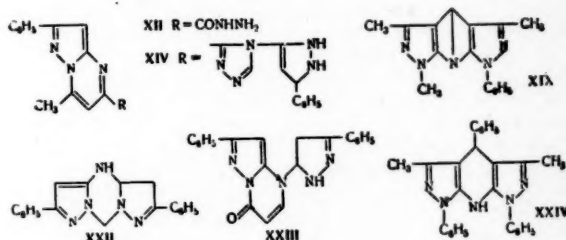
Na-соли II и 15 мл  $(CH_3CO)_2O$  нагреванием (135—140°, 4 часа) получили III · 3H<sub>2</sub>O. К р-ру 0,02 моля Na-соли II в 100 мл 4,8%-ного р-ра NaOH добавили 0,06 моля  $CH_3J$ , нагреванием (4 часа, 20—30°; 1 час, 50—60°) с последующей обработкой  $CH_3OH$  и затем эфиром выделили Na-соль IV. Действием на нее 5 н. HCl получили IV.

А. Марин

39680. Исследование производных 5-аминопиразола. Сообщение IV. Синтез гетероциклов в ряду аминопиразола. Кекки, Риди (Ricerche sopra derivati del 5-aminopirazolo. Nota IV. Sintesi di eterociclici nella serie amino-pirazolica. Checchi Silvio, Ridi Mario), Gazz. chim. ital., 1957, 87, № 5, 597—614 (итал.)

Изучена конденсация 3-фенил-5-аминопиразола (I) и 1-фенил-3-метил-5-аминопиразола (II) с бензоилла-

основных к-т, формильными производными гидразина и ортоуравьиным эфиром (V) с образованием производных пиразолипримидина, пиразотриазина, пиразолтриазола, пиразолипролидона и формамидина. При действии некоторых гидразидов на формамидины получались в зависимости от условий триазолы или гидразидины. Из некоторых аминопиразолов синтезированы производные пиракризина. Эквивалентные кол-ва



I и III нагревают 1 час при 140—150°, выделяют 3,6'-дифенил-4'-иминопиразол - [1,5 : 2',3'-1'H,1',2',3',4'-тетрагидропириимидин (VI), т. пл. 275—278° (из сп.). Аналогично из I и IV (30 мин., 160°) получают 3-фенил-4',6'-диминопиразол-[1,5 : 2',3'-1',3',5' - гексагидротриазин (VII), т. пл. 338—340° (из  $CH_3COOH$ ). VII образуется также при 3-часовом кипячении I и IV в разб. HCl. 0,5 г VII и 5 г  $(CH_3CO)_2O$  кипятят 2 часа, выделяют диацетильное производное, т. пл. 246° (из сп.). 0,5 г VII при 2-часовом кипячении с 20 мл 20%-ной KOH дает 3-фенил-4'-имино (или кето)-6'-кето (или имино)-пиразол-[1,5 : 2',3'-1',3',5'-гексагидротриазин, т. пл. > 340° (из  $CH_3COOH$ ); моноацетильное производное, т. пл. 292—294° [из  $(CH_3CO)_2O$ ]. Из I и сукцинимидом (40 мин., 200°) получают 3-фенил-5-сукцинимидпиразол, т. пл. 304—305°; в аналогичных условиях I и фталимид образуют 3-фенил-5-фталимидпиразол, т. пл. 294—295° (из  $CH_3COOH$ ); ацетильное производное, т. пл. 169° (из воды и сп.). I и янтарный ангидрид нагревают 30—40 мин. при 180—200°, получают 3-фенилпиразоло-5-амидоянтарную к-ту, т. пл. 171—172° (из воды); к 0,5 г последней в  $CH_3COOH$  прибавляют три капли HCl и небольшой избыток 10%-ного р-ра  $KNO_3$ , получают зеленые кристаллы нитрозо-производного. 1 г I и 1 г диформилгидразина (VIII) (150°, 20 мин.) дают 3-фенил-5-формилиаминопиразол (IX), т. пл. 228—230° (из сп.). 1 г I и 3 г VIII (200°, 2 часа) образуют 4'-(3-фенилпиразоло)-4',2',4'-триазол, т. пл. 192° (из этилацетата). Последний получают также при нагревании (200°, 1 час) IX с VIII. Аналогично при р-ции II с VIII образуется 4'-(1-фенил-3-метилпиразоло)-4',2',4'-триазол, т. пл. 173—175° (из воды). 5 г I, 50 мл спирта и 3 г V кипятят 40 мин., выделяют N,N'-ди-(3-фенилпиразол)-формамидин (X), т. пл. 263—265° (из сп.). 1 г II и 1 г VI (130°, 1 час) дают N,N'-ди-(1-фенил-3-метилпиразол)-формамидин (XI), т. пл. 65°. Смесь 1 г X, 20 мл спирта и 0,4 г фенилгидразина кипятят 20 мин., выделяют 3-фенил-5-фенилгидразино-метиленаминопиразол, т. пл. 168—170° (из разб. сп.). При нагревании (120°, 3 мин.) или кипячении в спирте (3 часа) X и диацетилгидразин дают 3-фенил-5-цианацетилгидразинометиленаминопиразол, т. пл. 185—186° (из  $CH_3OH$ ). 1 г X и 1 г гидразида (XII) нагревают при 160°, получают 3-фенилпиразоло-5-аминометиленигидразид [3'-фенил-4'-метилпиразол-(1',5' : 2',3')-2',3'-дигидропириимидин]-карбонной-6 к-ты (XIII), т. пл. 238—240° (разл.; из  $CH_3OH$ ); диацетильное производное, т. пл. 283—285° (из  $CH_3COOH$ ). При сплавлении XIII с 1-фенил-3-метилпиразолом-5 получен 4,4'-метенил-бис-(1-фенил-3-метилпиразолом)-5. При нагревании XIII (250—260°, 15 мин.) образуется 5-[3'-фе-

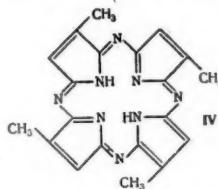


нил-4'-метилпиразо-(1'',5'':2'',3'')-2'',3'''-дигидропири-  
мидин]-4'-(3'-фенилпиразоло)-1,2,4-триазол (XIV), т. пл.  
212—214° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Эквивалентные кол-ва монобен-  
зоилгидразид и дифенилформамидина (XV) нагре-  
вают 5 мин. при 160°, выделяют анинометиленигидра-  
зид бензойной к-ты (XVI), т. пл. 222—224° (разл.; из  
сп.). XV и цианацетилгидразин (100°, 10 мин.) дают  
анинометиленигидразид циануксусной к-ты (XVII),  
т. пл. 180—182° (из сп.). XV и XII (160—170°, 5 мин.)  
образуют анинометиленигидразид [3-фенил-4'-метил-  
пиразо-(1,5-2',3')-2',3'-дигидропириимидин]-карбоновой-6  
к-ты (XVIII), т. пл. 252—254° (разл.; из дioxана).  
XVI при 250° (10—15 мин.) дает 4,5-дифенил-1,2,4-три-  
азол, т. пл. 125—127° (из воды). Р-р XVII в  $\text{CH}_3\text{COOH}$   
кипятят 2 часа, получают нитрил 4-фенилтриазол-  
1,2,4-уксусной-3 к-ты, т. пл. 158—160° (из воды). При  
нагревании XVIII (280°, 20 мин.) образуется 5-[3'-фе-  
нил-4'-метилпиразо-(1',5'-2'',3'')-2'',3'''-дигидропири-  
мидин]-4-фенил-1,2,4-триазол, т. пл. 212—214° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ).  
1 г XI и 0,05 г анилина при 222° (1 час) дают 1,6-дифе-  
нил-3,4-диметилпиракризин-7,8 (XIX), т. пл. 205° (из  
сп.). 1 г X и 0,05 г анилина при 260° (2 часа) образуют  
3,4-дифенилпиракризин-7,8 (XX), т. пл. > 360° (из  
 $\text{CH}_3\text{OH}$ ); 1,6-диацетильное производное, т. пл. 264—265°  
(из  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). XX получают также при нагревании  
(250°, 2 часа) IX и I, из IX при 260° (2 часа) и при  
нагревании ди-(3-фенилпиразол)-амина (XXI) с  $\text{N,N}'$ -  
ди-*n*-фенилформамидином (260—280°, 2 часа). При  
250° (6 час.) I дает XXI, т. пл. 294—295° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ );  
N-триацетильное производное, т. пл. 242—244° (из  
 $\text{CH}_3\text{COOH}$ ); N-трибензоильное производное, т. пл.  
227—228° (из сп.). К XXI при 300—320° добавляют  
большой избыток триоксиметилена, образуется, веро-  
ятно, в-во (XXII), т. пл. 350°, которое дает моноаце-  
тильное производное. 1 г XXI и 1 г ацетоуксусного  
эфира кипятят 2 часа в  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , получают, вероятно,  
в-во (XXIII), т. пл. 334° (из  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ); моноацетильное  
производное, т. пл. 265—267° [из  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ ]. К 0,5 г  
XXI в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  добавляют 2 г  $\text{Br}_2$ , выделяют дибро-  
мид, т. пл. 267—268° (из  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). При нагревании  
(170°, 8 мин.) 1 моля дибромид с 3 молями ацетоук-  
сусного эфира образуется монобромид, т. пл. 217—218°  
(из этилацетата), который с большим избытком эфира  
(170°, 1 час) дает XXIII. При 220° (1 час) бензилиден-  
бис-(1-фенил-3-метил-5-аминопиперазол) образует в-во  
(XXIV), т. пл. 235—237° (из  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). Сообщение III  
см. РЖХим, 1957, 37673. С. Завьялов

**39681. Сопряженные макроциклы. Часть XXX. Тетра-  
метилтетразапорфин. Браун, Спирс, Уолли**  
(Conjugated macrocycles. Part XXX. Tetramethyltetra-  
azaporphin. Brown P. Margaret, Spiers D. B.,  
Whalley Margaret), J. Chem. Soc., 1957, July,  
2882—2886 (англ.)

Действием  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{Mg}$  на динитрил цитраконовой  
к-ты (I, к-та II), а также нагреванием 2,5-диимино-  
3-метилпирролидина (III) с  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$  получен тетра-  
метилтетразапорфин (IV). IV образует соединения  
с Mg, Cu и Na (Mg-IV, Cu-IV, Ni-IV). Хотя относи-  
тельное положение  $\text{CH}_3$ -групп в IV не установлено,  
а при хроматографировании на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  образование  
цветных полос не наблюдалось, большая раствори-  
мость IV и его соединений с металлами по сравнению  
с соответствующими тетразапорфинами дает основа-  
ние предполагать, что полученные новые пигменты  
являются смесями изомеров. 48 г ангидрида II кипятят  
~18 час. с 150 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$ , содержащего небольшое  
кол-во конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; выход диметилового эфира II  
66%, т. кип. 112—120°/29 мм.  $n_D^{25}$  1,4453. 98 г послед-  
него и 150 мл  $\text{NH}_4\text{OH}$  ( $d$  0,880) выдерживают в тем-  
ноте при 0° и отфильтровывают медленно выделяю-  
щийся амид II (IIa), выход 50%, т. пл. 197—199°  
(разл.; из водн. сп.). 40 г IIa суспендируют в 500 мл

безводн. пиридина, пропускают 1 час  $\text{SOCl}_2$ , подде-  
рживая т-ру при помощи охлаждения на уровне  
65—70°, оставляют стоять 3 часа, выливают на лед,  
подкисляют конц.  $\text{HCl}$  и после непрерывной экстрак-  
ции эфиром (3 дня) получают I, выход 85%, т. кип.  
66°/0,5 мм, т. пл. 11—13°,  $n_D^{25}$  1,4587. Строение I по-  
тверждено получением при его гидролизе II. 50 г



ангидрида II, 35 г  $\text{H}_2\text{NCONHNH}_2 \cdot \text{HCl}$  и 40 г  $\text{CH}_3\text{COONa}$   
в небольшом кол-ве воды кипятят 30 мин. с 100 мл  
лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ; выход цитраконилсемикарбазида (V)  
65% (неочищ.), т. пл. 225—230° (разл.; из  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ).  
12 г V растворяют в лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , охлаждают, при-  
ливают водн. р-р 12 г  $\text{NaNO}_2$ , выдерживают 15 мин.  
при 0—5°, нагревают при 30° до прекращения выде-  
ления газа и извлекают  $\text{C}_6\text{H}_6$  имид II (IIb), выход  
15%, т. пл. 109° (после возгонки при 20 мм). IIb полу-  
чают также нагреванием IIa с  $\text{P}_2\text{O}_5$  при 180—190°/1 мм,  
выход 15%. К кипящему р-ру  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{Mg}$  (из 1,5 г Mg  
и 60 мл  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) прибавляют за 12—15 мин. 3 г I  
в 20 мл  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , кипятят еще 50 мин., упаривают  
в вакууме, остаток смешивают с кизельгуром, извле-  
кают в аппарате Сокслета смесью  $\text{C}_6\text{H}_6$ - $\text{CH}_3\text{OH}$  (1:1),  
вытяжку фильтруют через  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и выделяют из филь-  
трата Mg-IV в виде монометанолята синего цвета,  
выход 14% (из  $\text{C}_6\text{H}_6$ - $\text{CH}_3\text{OH}$ , 1:1). Из 1 г I при р-ции  
с  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{Mg}$ , проводимой как указано выше, после  
упаривания, подкисления 20 мл лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , оста-  
вления на 2—3 часа при ~20° и разбавления 20 мл  
воды получают пурпурно-красный IV, выход 12% (из  
бзл.). IV получают также при обработке мономета-  
нолята Mg-IV при ~20° лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , выход 70%.  
90 мг IV кипятят 2 часа в 10 мл  $\text{o-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_4$  с 1 г Cu-  
бронзы, р-ритель удаляют в вакууме и остаток извле-  
кают кипящим  $\text{C}_6\text{H}_6$ , получают пурпурно-красный  
Cu-IV, выход 46% (из бзл.). 52 мг IV извлекают  
 $\text{o-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_4$ , содержащим 1 г безводн.  $\text{NiCl}_2$  и по удале-  
нии р-рителя получают Ni-IV, выход 86% (из  $\text{C}_6\text{H}_6$ ).  
Для доказательства строения IV в конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  окис-  
ляют  $\text{CrO}_3$  при 0° и получают IIb, выход 61%. Р-р  
IV в  $\text{C}_6\text{H}_6$  и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  заметно флуоресцируют, р-р  
Mg-IV в спиртах и в пиридине обладают сильной  
флуоресценцией; при прибавлении Mg-IV к тетралину  
в присутствии перекиси наблюдается люминесценция.  
1 г имид метилантарной к-ты (к-та VI), полученного  
перегонкой  $\text{NH}_4$ -соли VI [т. кип. 280°, т. пл. 62° (из  
воды)], растворяют в  $\text{NH}_4\text{OH}$  ( $d$  0,880) и оставляют  
на 24 часа при 0°, получают амид VI, выход 76%,  
т. пл. 222°. 37 г амида VI суспендируют в 250 мл без-  
водн. пиридина, пропускают при 75—80°  $\text{SOCl}_2$  (1 час)  
и обрабатывают, как указано при синтезе I. Получают  
динитрил VI, выход 76%, т. кип. 135—136°/23 мм. 2 г  
последнего нагревают с 8 мл жидкого  $\text{NH}_3$  в 12 мл  
 $\text{CH}_3\text{OH}$  (143—148°, 12 час.), упаривают при ~20° и  
оставшееся масло растирают с этилацетатом; выход  
III 73%, т. пл. 143° (разл.), пикрат, т. пл. 202° (разл.).  
200 мг III кипятят 1 час с 2 мл воды, упаривают  
досуша и получают имид VI, выход 51%. Р-р 3 г III  
в воде оставляют на 12 час. при ~20° и по упарива-  
нию выделяют 2-(5?)-имино-3-метил-5(2?)-оксопирро-  
лидин (VII), выход 12%, т. пл. 196° (разл.; из сп.),  
пикрат, т. пл. 193—194° (из сп.). 200 мг VII в 10 мл  
абс. спирта кипятят 24 часа с 100 мг  $\text{HCl} \cdot \text{NH}_4\text{OH}$  и  
176 мг  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , упаривают и получают 2(5?)-оксимино-

3-метил-5(2')-оксопирролидина (VIII), выход 89%, т. пл. 172° (из этилацетата). 202 мг III кипятят 6,5 час. с 5 мл  $C_6H_5NO_2$  и 5 мл  $C_6H_5OH$ , осадок извлекает  $C_6H_6$ , бензоильный р-р хроматографируют на винной к-те и из фильтрата выделяют IV, содержащий примесь гидропроизводного. Приведены положения полос в УФ- и в видимой областях спектра ( $\lambda_{max}$  и (или)  $\lg \epsilon$ ) I, IV, Mg-IV, Cu-IV, Ni-IV, VII и VIII, кривые УФ-спектра и видимой области спектра IV и Ni-IV и частоты в ИК-спектре I. Часть XXIX, см. РЖХим, 1958, 18172. Г. Браз

39682. Исследования в области жирноароматических аминолкогелей. IV. Фармакологически активные арилтетрагидрооксазолы. Сергиевская С. И., Свенцикая Л. Е., Сырнева Ю. И., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 3, 681—684

При конденсации хлоргидратов  $RNHCH_2CH(OH)Ar$  (Ia R =  $CH_3$ , Ar =  $C_6H_5$ ; б R =  $CH_3$ , Ar =  $m-HOC_6H_4$ ; в R =  $CH_3$ , Ar =  $n-HOC_6H_4$ ; г R =  $CH_3$ , Ar =  $n-NH_2C_6H_4$ ; д R =  $C_2H_5$ , Ar =  $n-NH_2C_6H_4$ ) с ацетоном получены тетрагидрооксазолы  $OSCHArCH_2NRC(CH_3)_2$  (IIa—д) со-

ответственно, а из Ib с  $C_6H_5CHO$  получен 2-фенил-3-метил-5(м-оксифенил)-тетрагидрооксазол (III). Полученные II и III обладают симпатомиметич. свойствами и меньшей токсичностью, чем I. 3 г Ia, 3 г  $K_2CO_3$  с избытком ацетона нагревают 2 часа, фильтрат упаривают, получают IIa, выход 70,3%, т. кип. 125°/10 мм. 3 г Ib, 1,5 г  $K_2CO_3$  в 25 мл ацетона нагревают 2 часа, фильтрат упаривают, прибавляют небольшое кол-во абс. эфира, из которого получают 2 г IIб, т. пл. 92—93° (из абс. эф.). 3 г Iv в 30 мл абс. ацетона с прокаленным  $K_2CO_3$  нагревают 6 час., фильтрат упаривают в вакууме, получают IIв, выход 52,5%, т. пл. 144° (из эф.). Из 1 г I (1,5 г основания) с 1,5 г  $K_2CO_3$  в 10 мл ацетона и 10 мл абс. спирта получают 1,2 г IIг, т. пл. 72,5—74° (из эф.). 5 г Id в 20 мл абс. ацетона насыщают при охлаждении  $NH_3$ , фильтрат упаривают, получают 1,5 г IIд, т. пл. 86—87° (из абс. сп.). 2 г Ib, 1 г  $C_6H_5CHO$ ,  $K_2CO_3$  в абс.  $CH_3OH$  нагревают 2 часа, фильтрат упаривают, добавляют абс. эфир, фильтрат упаривают, остаток растирают с этилацетатом, получают 1,2 г III, т. пл. 168—169° (из воды). Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 37589. М. Линькова

39683. Реакции диеновых углеводородов с нитрозо-соединениями. Присоединение пентадиена-1,3 к нитрозобензолу. Арбузов Ю. А., Пиша Т. А., Докл. АН СССР, 1957, 116, № 1, 71—73

Показано, что присоединение транс-пентадиена-1,3 (I) к нитрозобензолу (II) приводит к смеси изомерных 6-метил-(III) и 3-метил-(IV)-2-фенил-3,6-дигидро-1,2-оксаинов с преобладанием IV. Для установления строения продукт присоединения (ПП) I к II подвергают восстановлению до смеси соответствующих III и IV аминоспиртов (AC), которые ацетируют ( $CH_3CO$ )<sub>2</sub>O до их диацетилпроизводных (ДАС) и далее окисляют  $KMnO_4$  в смесь N-ацетил-N-фенилаланина (V) и N-ацетил-N-фенилглицина (VI). Полученные результаты противостоят представлению об ионном механизме р-ции I с II и находятся в согласии с предположением о радикальном механизме этой р-ции. I получают следующим образом:  $CH_3CH=CHCHO$  действием  $CH_3MgBr$  превращают в пентен-2-ол-4, который дегидратируют (300°) над  $MgSO_4$  в 1, т. кип. 41,5°/748 мм,  $n_D^{20}$  1,4321,  $d_4^{20}$  0,6810. К р-ру 37,5 г II в 400 мл  $CHCl_3$  прибавляют (0°) 27,3 г I, выдерживают (0°, 48 час.; 20°, 12 час.), упаривают, остаток перегоняют с водяным паром, желтое масло из дистиллята растворяют в  $CHCl_3$ , выделяют 44,1 г ПП, выход 72%, т. кип. 94—95°/2 мм,  $n_D^{20}$  1,5614,  $d_4^{20}$  1,0682. При восстановлении 35 г ПП Zn-пылью в лед.  $CH_3COOH$  получают 25,5 г AC, выход 71%, т. кип. 155—156°/3 мм,

$n_D^{20}$  1,5702,  $d_4^{20}$  1,0558. Ацетилирование 22,2 г AC при помощи  $(CH_3CO)_2O$  приводит к 31,5 г ДАС, т. кип. 153—154°/1 мм,  $n_D^{20}$  1,5199,  $d_4^{20}$  1,0861. 5,22 г ДАС в ацетоне окисляют  $KMnO_4$ , отделяют 1,08 г смеси V и VI, т. пл. 135—148°; из смеси при экстракции  $C_6H_6$  получают 0,81 г V, т. пл. 143—144° (из воды); из остатка (0,24 г) выделяют VI, т. пл. 190—192° (из воды). Р. Глушков 39684. Синтезы новых гетероциклических моно- и диальдегидов. Рид, Гросс (Synthesen neuer heterocyclischer Mono- und Di-aldehyde. Ried Walter, Gross Richard M.), Chem. Ber., 1957, 90, № 11, 2646—2649 (нем.)

Синтезированы  $\alpha$ -нафтоксазолил-(Ia),  $\beta$ -нафтоксазолил-(Ib), бензселеназолил-(Iv) и 5-метоксибензселеназолил-(Iv)-альдегиды-2, пиримидиальдегид-4,6-(Id), пиазиндиальдегиды-2,3 (Ie) и -2,5 (Iж), 3,6-диметилпиазиндиальдегид-2,5 (Iз), 6,7-бензотионафтендиальдегид-2,3 (Iи) и 6-этоксibenзтиазоальдегид-2 (Ik). Для получения Ia—з 2-метил- $\alpha$ - и 2-метил- $\beta$ -нафтоксазолы, 2-метил- и 2-метил-5-метоксибензселеназолы, 4,6-диметилпиримидин или 2,3-диметил-, 2,5-диметил- и тетраметилпиазины нагреванием (15—20 час., 100°) с эквивалентным кол-вом  $J_2$  в пиридине и обработкой р-ров образующихся йодидов избытком  $NaClO_4$ , превращены соответственно в (здесь и далее указаны выход в % и т. пл. в °C) перхлораты N-( $\alpha$ -нафтоксазолил-2-метил)-(68, 186—187), N-( $\beta$ -нафтоксазолил-2-метил)-(51, 169), N-(бензселеназолил-2-метил)-(74, 178) и N-(5-метоксибензселеназолил-2-метил)-(82, 149)-пиридинев и в перхлораты пиримидин-4,6-бис-(72, 216), пиазин-2,3-бис-(43, 262), пиазин-2,5-бис-(64, 255) и 3,6-диметилпиазин-2,5-бис-(86, 282 (разл.))-метилпиридинев, которые при р-ции с n-нитрозодиметиланилином в пиридине, подщелоченном 2 н. NaOH, образуют n-диметиламинофенилнитроны: Ia, 79, 167; Ib, 73, 157; Iv, 78, 194; Id, 91, 198; и бис-n-диметиламинофенилнитроны Id, 47, 198; Ie, 12, 255; Iж, 74, 245; Iз, 69, 256, разлагающиеся при действии 6 н. HCl с образованием Ia—з, причем Ia, т. пл. 112°, 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ) 270; Ib, 110, ДНФГ 274, и Iv 72, ДНФГ 259—261, могут быть выделены в свободном состоянии, а Id, ДНФГ 249; Id, бисфенилгидразон (бис-ФГ) 184; Iж, бис-ФГ 266, и Iз, бис-ДНФ 300, только в виде производных. Взаимодействием (2 часа, 40—50°) 6,7-бензотионафтена с р-ром параформальдегида в насыщ. HCl  $CH_3COOH$  синтезирован 2,3-бисхлорометил-6,7-бензотионафтен, выход 89%, т. пл. 158—160° (из лигрона), количественно превращенный нагреванием, 1—2 часа, с пиридином в дихлорид 6,7-бензотионафтен-2,3-бис-метилпиримидиния, характеризованный в виде перхлората, т. пл. 176—178°, из которого описанным выше путем получен Iи, выход 52%, т. пл. 85—90°, бис-ДНФГ > 350°, конденсированный с диэтиловым эфиром ацетондикарбоновой к-ты в присутствии пиперидина (2 часа, 130°) в диэтиловый эфир 6,7'-бензотионафтен-2(2',3'-4,5)-циклогептатриен-2,4,6-он-1-дикарбоновой-2,7 к-ты, выход 49%, т. пл. 240° (из  $iso-C_5H_{11}OH$ ). Р-цией (24 часа, 100°) 2-метил-6-этоксibenзтиазола с 1 молем хлорала в пиридине, содержащем несколько капель пиперидина, получен 2-(3,3,3-трихлор-2-оксипропил)-6-этоксibenзтиазол, выход 52%, т. пл. 170° (из разб. сп.), гидролизованый горячим спирт. р-ром КОН в 6-этоксibenзтиазолакриловую-2 к-ту, выход 84%, т. пл. 195° (из водн. диоксана), окисленную щел. р-ром  $KMnO_4$  в Ik, выход 58%, т. пл. 127° (из петр. эф.), ДНФГ, т. пл. 254° (из диметилформамида). Л. Шукина

39685. Совместное действие элементарной серы и газообразного аммиака на кетоны. II. Одновременное действие серы и аммиака на циклогексанон. Азигер, Тиль, Кальтвассер (Über die gemeinsame Einwirkung von elementarem Schwefel und gasförmigem Ammoniak auf Ketone. II. Die gemeinsame



Einwirkung von Schwefel und Ammoniak auf Cyclohexanon. Asinger Friedrich, Thiel Max, Kaltwasser Hans), Liebigs Ann. Chem., 1957, 606, № 1-3, 67-74 (нем.)

2,2-пентаметил-4,5-тетраметилтиазиолин- $\Delta^3$  (I) синтезирован 2 способами: а) пропусканьем  $\text{NH}_3$  в суспензию 32 г S в 196 г циклогексанола (II) (40—50°, 1,5—2,5 часа), выход 80%; б) пропусканьем  $\text{NH}_3$  в смесь 39 г бис-2-меркаптоциклогексанола (III) и 40 г II в 100 мл ( $n\text{-C}_3\text{H}_7$ )<sub>2</sub>O (45°, 1 час), выход 55—60%, т. кип. 114°/1,5 мм, 156—157°/11 мм, 162°/15 мм, т. пл. 81,5—82° (из бзн.); хлоридрат, т. пл. 186—187° (из  $\text{C}_5\text{H}_{12}$ -изо- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ); сульфат, т. пл. 87—88° (из сп.-бзн.); пикрат, т. пл. 137,5° (из бзн.). Дегидрированием 210 г I 40 г серого Se ( $\text{N}_2$ , 220—240°, 8 час.) получен фентиазин, выход 40—50 г, т. пл. 166—168° (из сп.); 10-ацетилфентиазин, т. пл. 203°. При гидролизе 210 г I в 500 мл воды 1,2 л 1 н. HCl в аппарате для вакуумной перегонки с водяным паром (65°, 12 час.) из дистиллята выделены III, выход 36 г, т. пл. 146—147° (из  $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ), и II (36% от ожидаемого кол-ва), из остатка в колбе — бис-2,3,5,6-тетраметил-2,5-эндоксид-1,4-дитиан, т. пл. 196° (из изо- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ). 500 мл абс. спирта насыщают  $\text{H}_2\text{S}$  (—15°), к р-ру приливают с равными скоростями р-р  $\text{NaSH}$ , полученный насыщением р-ра  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  (из 46 г Na и 460 мл спирта)  $\text{H}_2\text{S}$ , и р-р 67 г 2-хлорциклогексанола в смеси спирта и эфира (1:1) с одновременным пропусканьем  $\text{H}_2\text{S}$  (—10°, 4 часа; 0°, 1 час) и получают III, выход 64 г (неочищ.), т. пл. 145—146° (из хлф.). Метилирование 13 г III в 100 мл 5%-ного NaOH с добавлением спирта 19,5 г ( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub> $\text{SO}_4$  (20—25°) приводит к 2-метилтиоциклогексанону, выход 58%, т. кип. 95—97°/14 мм; семикарбазон, т. пл. 174°; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 141° (из сп.). При пропусканьи сильного тока  $\text{NH}_3$  в суспензию 70 г III в 120 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  (5 час.) получен меркаптотиазиолин- $\Delta^3$  (эндимино-1,4-дитиан), выход 63%, т. кип. 158—162°/6 мм; хлоридрат, т. пл. 141—142°. Бис-2,3,4,5-тетраметил-2,5-метилэндимино-1,4-дитиан синтезирован 2 способами: а) пропусканьем 455 г  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  (IV) в смесь 1000 г II и 320 г S (7 час.), выход 80 г наряду со 160—180 г неизмененного II; б) пропусканьем IV в суспензию 10 г III в 50 мл абс. спирта (0,5 часа), выход 80%, т. пл. 109° (из сп.). Сообщение I см. РЖХим, 1957, 71682.

А. Сергеев  
39686. Производные тиопегана. Часть XIV. Сингх, Сачдев, Наранг (Thiopegan derivatives. Part XIV. Singh Gurjit, Sachdev H. S., Narang K. S.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, BC16, № 8, B-359—B-362 (англ.)

Для терапевт. испытаний синтезирован ряд замещ. 6-метокси-9,10-(I) и 6-метокси-10,11-тиопеганов (II). Приведена полная схема механизма образования I из  $\alpha$ -тиоцианкетон (ТЦК) и антралиловых к-т (ср. РЖХим, 1956, 6943). Смесь ТЦК и хлоридрата 5-метоксиантралиловой к-ты (III) в миним. кол-ве спирта кипятят 8—12 час., по охлаждении фильтруют и фильтрат концентрируют. Оба осадка обрабатывают р-ром  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и получают I [приведены ТЦК, выход в %, т. пл. в °C (из сп.), кроме оговоренных]:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{SCN}$ , 55, 278;  $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COCH}_2\text{SCN}$ , 50, 265;  $n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{COCH}_2\text{SCN}$ , 29, 254;  $n\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{COCH}_2\text{SCN}$ , 30, 305;  $n\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{COCH}_2\text{SCN}$ , 75, 293;  $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{CH}_3)\text{SCN}$ , 15, 160 (из разб.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ );  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{SCN}$ , 14, 158 (из разб.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ );  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{SCN}$ , 17, 160 (из разб. сп.). Смесь эквивалентных кол-в III и 4-замещ. 2-хлортиазола (XT) нагревают 3 часа при 180—185° в феноле (~ 5 мл на 2 г реагентов). По охлаждении обрабатывают небольшим кол-вом разб. спирта, подщелачивают р-ром  $\text{NaHCO}_3$ , смесь растирают до получения осадка, II отфильтровывают и промывают водой (приведены заместители в положении 4 XT, выход в %, т. пл. в °C

(из  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , кроме оговоренных):  $\text{C}_6\text{H}_5$ , 25, 206;  $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ , 48, 186;  $n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ , 60, 225;  $n\text{-BrC}_6\text{H}_4$ , 55, 228; 4,5-диметил, 14, 160 (из сп.);  $\text{C}_2\text{H}_5$ , 40, 143 (из сп.);  $\text{CH}_3$ , 71, 152; 4- $\text{CH}_3$ , 5- $\text{COOC}_2\text{H}_5$ , 25, 185. Получить II по обычной методике (РЖХим, 1956, 71744) не удалось. Часть XIII см. РЖХим, 1958, 25193.

А. Точилин  
39687. Исследования в области химии 2,1,3-тиадиазола. V. Нитрование некоторых моно- и дигалогенпроизводных бенз-2,1,3-тиадиазола. Песин В. Г., Халецкий А. М., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 9, 2599—2604

При нитровании бенз-2,1,3-тиадиазола (I), замещ. в положении 5 или 7 (или обоих) Cl или Br,  $\text{NO}_2$ -группа становится в положение 4. Полученные нитросоединения восстанавливаются в соответствующие аминокислоты. При хлорировании 4-амино-5-хлор-I (Ia) и бромировании 4-амино-5-бром-I (Ib) получают 4-амино-5,7-дихлор-I (Iв) и 4-амино-5,7-дибром-I (Iг) соответственно. К 2,5 г 6-хлор-I в 10 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (II) прибавляют (0°, 0,5 часа) смесь 1 мл конц.  $\text{HNO}_3$  (III) и 3 мл II, перемешивают еще 45 мин. при 20° и выделяют 4-нитро-5-хлор-I, выход 91,8%, т. пл. 144° [из 50%-ного сп. (IV)]. К кипящей смеси 4 г Fe (стружки) в 25 мл воды прибавляют последовательно 0,3 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 1,15 г нитросоединения; кипятят 5 мин., из осадка, промытого водой, эфиром извлекают 0,75 г Ia, т. пл. 92° (из воды). К р-ру 10,35 г 5-бром-I в 45 мл II (0°) прибавляют смесь 4,1 мл III и 13 мл II, перемешивают (0°, 15 мин. и 20°, 45 мин.), получают 4-нитро-5-бром-I, выход 92%, т. пл. 122° (из IV); Ia, т. пл. 114° (из воды). Аналогично из 7,3 г 4,6-дихлор-I (42 мл II, 3 мл III, 9 мл II перемешивают 15 мин. при 0° и 30 мин. при 20°) получают 4-нитро-5,7-дихлор-I, выход 100%, т. пл. 127—128° (из IV), и 4-нитро-5,7-дибром-I из 4,6-дибром-I. 20 г в 70 мл II, 5,7 мл III и 17 мл II перемешивают 45 мин. при 20—25°, оставляют на 12 час., выход 97%, т. пл. 155,5—156° (из IV); Iв, т. пл. 171° (из HCl (2:1) осажден  $\text{NH}_3$ ); Ia, т. пл. 160° (из IV). К смеси 0,93 г Ia, 6 мл 98%-ной  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 0,65 г дихлорамина при 12° прибавляют постепенно 1,5 мл конц. HCl и 6 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , перемешивают 1 час, выпадает Iв. Бромируют (15 мин.) 0,77 г Iб в 6 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$  р-ром 0,2 г  $\text{Br}_2$  в 5 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , перемешивают 1 час, выпадает Iг. К 370 г анилина и 370 г сухого толуола прибавляют при 50—60° 1/3 р-ра 400 мл  $\text{SOCl}_2$  в 400 мл толуола, поднимают тру до 100° и добавляют постепенно остальные 2/3 р-ра, нагревают 25—30 час., фильтруют и выделяют тиониланилин (V), выход 85%, т. кип. 198—200°. Прибавляют к р-ру 39 г  $\text{SnCl}_2$  в 80 мл конц. HCl (60°, 1 час) частями 10 г 4-бром-2-нитроанилина, перемешивают (60°, 1 час), щелочью и эфиром выделяют 4-бром-1,2-диаминобензол (VI), выход 88,1%. Нагревают (~ 100°, 1 час) 7,5 г VI, 12 мл сухого толуола и 12 мл V; толуол испаряют, остаток обрабатывают 4%-ным р-ром HCl и отделяют 5-бром-I, выход 96,5%, т. пл. 61°. Нагревают (~ 100°, 1 час) 50 г 3,5-дибромфенилендиамина, 50 мл сухого толуола и 54,4 г V, выпадает 4,6-дибром-I, выход 98%, т. пл. 127—128° (из сп.). Сообщение IV см. РЖХим, 1958, 17981.

П. Соков  
39688. Изучение серусодержащих гетероциклических соединений. VII. Реакция дитиокарбазата и  $\alpha$ -галлоидкетон. Сато, Ота (Sato Tadashi, Ohta Masaki), Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1957, 77, № 7, 771—774 (японск.; рез. англ.)

Взаимодействие  $\alpha$ -галлоидкетон (I) и  $\text{RNHNHCSSR}$ , где  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ ,  $\text{H}$  и  $\text{R}' = \text{K}$ ,  $\text{NH}_3\text{NH}_2$  (II), приводит к различным продуктам циклизации, из которых главнейший — производные 1,3,4-(4Н)-тиадиазина  $\text{R}'\text{C}=\text{CH}$

$\text{SC}(\text{SH})=\text{NNR}$  (III, где  $\text{a}$   $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ ,  $\text{R}' = \text{CH}_3$ ;

6 R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO, R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; в R = H, R' = CH<sub>3</sub>; г R = H, R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, которые в результате перегруппировки под влиянием к-ты образуют производные тиазолина R'C=CHSC(=S)NNHR (IVa R = H, R' = CH<sub>3</sub>; б R = H, R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), при бензоилировании образующие 6-членный цикл. IIIб получен из I и C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CONHNHCSSCH<sub>2</sub>CO-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, т. пл. 161°. IIIa и б с ClCH<sub>2</sub>COOH дают RC=CHSC-

(SCH<sub>2</sub>COOH) = NNCOC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (Va R = CH<sub>3</sub>, б R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).  
Va с NaOH образует RC=CHSC(OH) = NNCOC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (VI, где R = CH<sub>3</sub> (VIa), которое получено также из IIIa и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; IIIб с H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> дает VI, где R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (VIб); ацетильное производное, т. пл. 133°. IIIa или IIIб при действии HBr переходят в IVa или IVб. IIIв или IIIг с HCl образуют IVa или IVб соответственно; N,N-диацетильное производное IV, т. пл. 122°. IVa при действии C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COCl дает IIIa + бензоильное производное IV, т. пл. 163° (разл.), а IVб только IIIб. IVб при обработке HNO<sub>2</sub> переходит в бис-(4-фенилтиазолил-2)-дисульфид, т. пл. 157°, который получают также при окислении 2-меркапто-4-фенилтиазола с помощью K<sub>2</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>. IIIг при действии H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> дает 2-оксис-5-фенил и 1,3,4-(4Н)-тиадиазин, т. пл. 140°, а при обработке ClCH<sub>2</sub>COOH образует S-карбоксиметил-IIIг, т. пл. 131°. Приведены в-во и т. пл. в °C: IIIa, 160; б, 187 (разл.); а, 124; г, 134; IVa, 94; б, 145; Va, 150 (разл.); б, 193 (разл.); VIa, 187; б, 194. Сообщение VI см. РЖХим, 1957, 68895. П. Соков

39689. Производные 1-тиа-4,5-дизаациклогепта-2,4,6-триена. III. Изомерные дибензо-1-тиа-4,5-дизаациклогепта-2,4,6-триен-1,1-диоксиды и дибензо-1-тиа-4,5-дизаациклогепта-2,4,6-триен-1,1,4-триоксиды. Шмант, Чжоу Юань-лан (Derivatives of 1-thia-4,5-diazacyclohepta-2,4,6-triene. 3. Isomeric dibenzo-1-thia-4,5-diazacyclohepta-2,4,6-triene-1,1-dioxides and dibenzo-1-thia-4,5-diazacyclohepta-2,4,6-triene-1,1,4-trioxides. Szman H. Harry, Chow Yuan-Lang) J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 16, 4382—4386 (англ.)  
При окислении ди-(о-аминофенил)-сульфона (I) фенилидоацетатом (II) наряду с дибензо-1-тиа-4,5-дизаациклогепта-2,4,6-триен-1,1-диоксидом (IIIa) с т. пл. 174° (см. сообщение II, РЖХим, 1957, 4453) выделен его изомер (IIIб) с т. пл. 130,5—131,5° (из CH<sub>3</sub>OH), который при кипячении с CH<sub>3</sub>COOH превращается в IIIa. Окисление IIIб надуксусной к-той (IV) приводит к смеси дибензо-1-тиа-4,5-дизаациклогепта-2,4,6-триен-1,1,4-триоксида (Va), с т. пл. 251—252°, полученного ранее окислением IIIa, и изомера (Vб) с т. пл. 239° (разл.), который переходит в Va при кипячении с CH<sub>3</sub>COOH, при обработке дезактивированным скелетным Ni в толуоле или при облучении УФ-светом в толуоле. Окисление IIIб 30%-ной H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в кипящем ацетоне также дает смесь Va и Vб; при кипячении же с IV происходит колич. превращение IIIб в Va. Оба изомера Va и Vб образуются при обработке I на холоду IV. При восстановлении Va и Vб LiAlH<sub>4</sub> в смеси диоксан-эфир или Zn в CH<sub>3</sub>COOH выделен третий изомер III (IIIв), выход 64—83%, т. пл. 194—196° (из изо-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>ОН). IIIв под действием УФ-света, при кипячении в спирте или при разбавлении его р-ра в H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> водой изомеризуется в IIIa. Кипячение IIIв с IV приводит к Va, обработка р-ром KMnO<sub>4</sub> в ацетоне — к смеси IIIa и Va. При окислении IIIa и IIIб надбензойной к-той (VI) в CHCl<sub>3</sub> получают соответственно Va и Vб. IIIв при этом превращается в IIIa (при избытке VI и длительном стоянии выход колич.). При действии IV на дибензо-1-тиа-4,5-дизаациклогепта-2,6-диен (VII), полученный обработкой ди-(о-нитрофенил)-сульфида (VIII) Zn, образуется третий изомер V (Vв) с т. пл. 250—251° (разл.; из CH<sub>3</sub>COOH), отличающийся по свойствам от Va. Нагревание Vв в CH<sub>3</sub>COOH приводит к Va, а его восстановление LiAlH<sub>4</sub> и Zn в CH<sub>3</sub>COOH к IIIв. Авторы предполагают, что а и б изомеры в III и V представляют собой конформацию кресла и ванны в семичленном гетероцикле, а IIIв и Vв изомеры соответствуют такой структуре этого цикла, в которой азо- и азокси-группы находятся в транс-положении. При действии 15 г II на 8 г I в толуоле получают IIIa, выход 70%, и из фильтрата выделяют IIIб, выход 21%. Р-р 2,5 г I в 35 мл CH<sub>3</sub>COOH и 10 мл C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> обрабатывают р-ром 10 мл 40%-ного IV в 50 мл CH<sub>3</sub>COOH (> 10°, 40 час.), через 24 часа при охлаждении выпадает осадок, из которого фракционной кристаллизацией из ацетона выделяют Vб, выход 69%. Из фильтрата и второй фракции осадка получают Va, выход 30%. Р-р 15 г VIII и 42 г CH<sub>3</sub>COONa в 700 мл изо-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>ОН и 700 мл воды обрабатывают 30 г Zn-пыли в токе N<sub>2</sub>, смесь кипятят 10 мин., быстро отфильтровывают, фильтрат упаривают в вакууме до 350—400 мл и после разбавления водой и охлаждения выделяют VII, выход 75%, т. пл. 121°. Для IIIa—в приведены кривые УФ-спектров. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 4453. В. Яшунский

39690. Исследования в области бензо-1,2,4-тиадиазина. Сообщение V. О замыкании цикла (бензо-1,2,4-тиадиазин)-1-диоксида. Раффа (Ricerche nel campo della benzo-1,2,4-tiodiazina. Nota V — Sulla chiusura del nucleo del (benzo-1,2,4-tiodiazin)-1-diossido. R a f f a L.), Farmaco. Ed. scient., 1957, 12, № 4, 279—292 (итал.; рез. англ.)

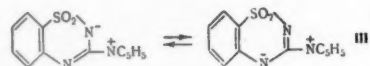
2-Аминобензолсульфон-(N-ацил)-амиды (I) под влиянием к-ты или щелочи циклизуются в 3-замещ. (бензо-1,2,4-тиадиазин)-1-диоксиды (II), которые получают также при действии щелочи и к-ты на 2-ацетиламинобензолсульфонамиды (III). Образование II имеет место и при циклизации 2-ацетиламинобензолсульфон-(N-ацил)-амидов (IV) в щел. или кислой среде. Рассмотрен механизм этих циклизаций. К 1 молю 2-аминобензолсульфамида (V) в C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N при 0° постепенно добавляют 1,5 моля (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CO)<sub>2</sub>O в C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N, выдерживают 3—4 часа при 0° и 12 час. при ~ 20°, выделяют III (ацил = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CO), выход 50%, т. пл. 132° (из водн. CH<sub>3</sub>OH), и IV (ацил = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CO), т. пл. 152° (из водн. CH<sub>3</sub>OH). Аналогично получают III (ацил = C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>CO), т. пл. 138° (из водн. CH<sub>3</sub>OH), и IV (ацил = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CO), т. пл. 125° (из водн. CH<sub>3</sub>OH), III (ацил = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO), и IV (ацил = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO), т. пл. 219—220° (из CH<sub>3</sub>OH). 10 г V и 8 г янтарного ангидрида в 200 мл C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> кипятят 3 часа, выделяют III (ацил — сукцинил), т. пл. 158—159° (из воды). При нагревании с 8%-ным NaOH (РЖХим, 1955, 45949) III дают II (приведены заместители при C, выход в %, т. пл. в °C): CH<sub>3</sub>, 91,1, —; C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, 92,8, 208—209 (из водн. CH<sub>3</sub>OH); C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, 88,6, 186—187 (из водн. CH<sub>3</sub>OH); C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 90,2, —; (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>COOH, 89, 218—219 (из воды). При нагревании с разб. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (см. ссылку выше) III также образуют II (приведены выходы в %): CH<sub>3</sub>, 16,2; C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, 13,5; C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, 11,7; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, возвращается обратно исходный II; (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>COOH, 20,5. Восстановлением соответствующего нитропроизводного (см. Wertherin E., J. Amer. Chem. Soc., 1934, 56, 971) получают I (ацил = CH<sub>3</sub>CO), выход 40%, т. пл. 111—112°. К 7,1 г восстановленного Fe и разб. HCl, 1:10, при ~ 0° добавляют 5 г 2-нитробензолсульфон-(N-пропионил)-амида (VI) в 15,6 мл воды + 1,6 г NaHCO<sub>3</sub>, постепенно нагревают до 40°, через 75 мин. (40°) вводят 3 г Fe, нагревают еще 30 мин., охлаждают до 0° и добавляют соду до щел. р-ции на фенолфталеин, получают р-р Na-соли I (ацил = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CO), который в свободном виде легко циклизуется в II. Аналогично получают I (ацил = C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>CO) (время нагревания 40 мин.) и I (ацил = ClCH<sub>2</sub>CO) (время нагревания 2 часа). VI, т. пл. 135—136° (из водн. CH<sub>3</sub>OH),



и 2-нитробензолсульфон-(N-бутирил)-амид, т. пл. 122—123° (из водн.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), образуются при действии соответствующих ангидридов на 2-нитробензолсульфонамид (VII) в  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ . 2-нитробензолсульфон-(N-хлор-ацетил)-амид, т. пл. 131° (из водн.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), получается с выходом 70—72% при действии  $\text{ClCH}_2\text{COCl}$  на VII в щел. среде. При циклизации посредством разб.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (100°, 5 мин.) I дают II (приведены выходы в %):  $\text{CH}_3$ , 86;  $\text{C}_2\text{H}_5$ , 70;  $\text{C}_3\text{H}_7$ , 76;  $\text{C}_6\text{H}_5$ , 94;  $\text{ClCH}_2$ , 65, т. пл. 225,5—226° (из водн.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Выходы II ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7$  и  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), образующихся при циклизации соответствующих I посредством NaOH (100°), равны 45, 27, 31 и 40,6%. В этих условиях I (ацил =  $\text{ClCH}_2\text{CO}$ ) дает несодержащий хлора продукт неустойчивого строения. В щел. среде (100°, 1 час) из IV получают II (приведены выходы в %):  $\text{C}_2\text{H}_5$ , 61;  $\text{C}_3\text{H}_7$ , 65;  $\text{C}_6\text{H}_5$ , 50, и I (приведены выходы в %):  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}$ , 8;  $\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}$ , 12;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ , 23. Нагревание IV с разб.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (100°, 40 мин.) приводит к II (даны выходы в %):  $\text{C}_2\text{H}_5$ , 42;  $\text{C}_3\text{H}_7$ , 49,5. В этих условиях IV (ацил =  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ ) остается неизменным. Сообщение IV см. РЖХим, 1958, 17985. С. Завьялов

39691. Исследования в области бензо-1,2,4-тиодиазина. Сообщение VI. Об одной интересной реакции 3-оксодигидро-(бензо-1,2,4-тиодиазин)-1-диоксида с пиридином в присутствии арилсульфохлоридов. Раффа (Ricerche nel campo della benzo-1,2,4-tiodiazina. Nota VI-Su una interessante reazione fra 3-oxo-diidro-(benzo-1,2,4-tiodiazin)-1-diossido o piridina in presenza di arilsolfocloruri. Raffa L., Farmaco. Ed. scient., 1957, 12, № 4, 293—304 (итал.; рез. англ.))

На основании изучения условий образования и р-ний расщепления в-во с т. пл. 281—283°, которое получается при взаимодействии 3-оксодигидро-(бензо-1,2,4-тиодиазин)-1-диоксида (I) с  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$  (II) в присутствии арилсульфохлоридов (РЖХим, 1955, 45950), при-



писано строение четвертичной соли пиридиния (III). Максим. выход (95%) III достигается при использовании не менее 4 молей II и 1,3 моля бензолсульфохлорида или его 2- и 3-нитропроизводных на 1 моль I. К I в воде добавляют II до растворения, получают пиридиновую соль I, т. пл. 278—280° (из ацетона и бнз.). К 1 молю последней в ацетоне добавляют III, 1,3 моля 3-нитробензолсульфохлорида, выделяют III, выход 25%. С конц. HCl III дает хлорид, т. разл. 246—248°, который под влиянием воды легко переходит в III. 3 г III и 36 мл 20%-ной HCl кипятят ~ 2 час., получают 2 г I и II. 1 вес. ч. III и 3 вес. ч. конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  нагревают при 135—140° до прекращения выделения газов, при этом образуются  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ , II и 2-аминобензолсульфоновая к-та. 3 г III и 45 мл 8%-ной NaOH нагревают 35 мин. при 90°, выделяют в-во с т. пл. 339—340° (из воды), вероятно, 3-иминодигидро-(бензо-1,2,4-тиодиазин)-1-диоксид. С. Завьялов

39692. Исследования в области бензо-1,2,4-тиодиазина. Сообщение VII. Действие некоторых алкилсульфатов на 3-оксодигидро-(бензотиодиазин-1,2,4)-1-диоксид. Раффа (Ricerche nel campo della benzo-1,2,4-tiodiazina. Nota VII — Azione di alcuni solfati alchilici sul 3-oxo-diidro-(benzo-1,2,4-tiodiazin)-1-diossido. Raffa L., Farmaco. Ed. scient., 1957, 12, № 5, 400—412 (итал.; рез. англ.))

При метилировании 3-оксодигидро-(бензо-1,2,4-тиодиазин)-1-диоксида (I) с помощью  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$  (II) в присутствии NaOH образуются 4-N-метил-(III) и 2,4-N-диметил-(IV)-производные. Продукт метилирования I

посредством II, описанный Парком и Вильямсом как 2-N-метилпроизводное (Parke D. V., Williams R. T., J. Chem. Soc., 1950, 1760), имеет строение III. Аналогично (РЖХим, 1955, 45949)  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_4$  (V) алкилирует I в присутствии  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  до 2-N-этилпроизводного (VI); в среде NaOH образуется VI, 4-N-этил-(VII), 2,4-N-этил-(VIII) и O-этил-(IX)-производные. Все полученные продукты алкилирования I не имеют сладкого вкуса. К 15 г I в 120 мл 5%-ного NaOH при 50° в течение 45 мин. вводят 21,5 мл II, поддерживая смесь щелочной на тимолфталейн добавлением 30%-ного NaOH, нагревают 1 час, оставляют на холоду 12 час., получают 5,9 г IV, т. пл. 110—111° (здесь и далее из водн.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), из щел. р-ра после подкисления HCl выделяют 2,27 г III, т. пл. 241—242°, 0,5 г IV и 12 мл 8%-ного NaOH нагревают 1 час при 100°, получают 2-метиламинобензолсульфон-(N-метил)-амид, т. пл. 90°. 5 г 2-метиламинобензолсульфамида и 3 г мочевины нагревают 20 мин. при 180° (баня), в течение 15 мин. доводят т-ру до 210°, нагревают 25 мин. при 210°, затем повышают т-ру до 220°, получают III, выход 86%. При взаимодействии V с I в присутствии  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (50°, время р-ции вдвое больше, чем в случае II) образуется VI, выход 8—10%, т. пл. 160,5—161,5°. Строение VI подтверждено гидролизом VI (кипячение с 8%-ной NaOH) до 2-аминобензолсульфон-(N-этил)-амида. Р-цию V с I в присутствии NaOH проводят как в случае II (время нагревания 6 час.), из реакционной смеси непосредственно выделяют VIII, выход 18—24%, т. пл. 84°, из щел. маточного р-ра после разделения смеси при различных pH получают VI, выход 3,5—5%, IX, выход 6,5—8%, т. пл. 201—202°, и VII, выход 12%, т. пл. 219—220°. При щел. гидролизе VIII дают 2-этиламинобензолсульфон-(N-этил)-амид, т. пл. 65°. 0,5 г IX и 13 мл 8%-ного NaOH кипятят 2 часа, получают 0,22 г I. 2 г 2-аминобензолсульфамида, 130 мл толуола и 20,4 мл V кипятят 80 мин., выделяют 5,5 г 2-этиламинобензолсульфамида, т. пл. 110—111° (из воды), который при нагревании с мочевиной дает VII, выход 83%. С. Завьялов

39693. Реакция прямого замещения водорода в органических соединениях на таллий (таллирование). Глушкова В. П., Кочешков К. А., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, № 10, 1186—1192.

Нагревание  $[(\text{CH}_3)_2\text{CHCOO}]_2\text{Ti}$  (I) при 100—110° с избытком (до 6-кратного) ароматич. соединениями (АС) до исчезновения I (проба с водой) приводит к  $\text{ArTi}[\text{OCOSCH}(\text{CH}_3)_2]_2$  (II). Ориентирующее влияние заместителей при этом такое же, как и при меркурировании. Проведены следующие р-ции (перечисляются АС, время в часах, Ar, выход в % и т. пл. II в °C):  $\text{C}_6\text{H}_6$ , 18,  $\text{C}_6\text{H}_5$ , 90, 221;  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$ , 1, (o + n)- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ , 55, 185—186;  $\text{C}_{10}\text{H}_8$ , 1,  $\beta$ - $\text{C}_{10}\text{H}_7$ , 25, 209;  $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_5$ , ~0,5, n- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ , 44, 195;  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_5$ , 1, n- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4$ , 25, 186,5; o-( $\text{CH}_3\text{O}$ ) $_2\text{C}_6\text{H}_4$ , 0,75, 4- $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$ , 75, 186—187; m-( $\text{CH}_3\text{O}$ ) $_2\text{C}_6\text{H}_4$ , 0,75,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$ , 73, 147—148; n-( $\text{CH}_3\text{O}$ ) $_2\text{C}_6\text{H}_4$ , 1,75, ( $\text{CH}_3\text{O}$ ) $_2\text{C}_6\text{H}_3$ , 54, 112—113; 1,3,5-( $\text{CH}_3\text{O}$ ) $_3\text{C}_6\text{H}_3$ , 0,5, ( $\text{CH}_3\text{O}$ ) $_3\text{C}_6\text{H}_2$ , 87, 117—118; тиофен, 5 мин.,  $\alpha$ -тиенил, 88, 215—216; дибензфуран, 2, n-добензфурил, 50, 206—207. Взаимодействием I с ацетофеноном (5 мин., 100°) получен  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COSCH}[\text{Ti}(\text{OCOSCH}(\text{CH}_3)_2)_2]$ , выход 45%, т. пл. 127—128°. Действием  $\text{HgCl}_2$  II переведены в соответствующие  $\text{ArHgCl}$ . n- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ -HgBr, т. пл. 250—250,5°, получена как из II, так и в нагреванием (n- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ ) $_2\text{Hg}$  с HgBr $_2$  в спирте.

Ф. Величко  
39694. О присоединении гидридов щелочных металлов к этилату алюминия. Шмитц-Дю Мон, Хаберниккель (Über die Addition von Alkalihydriden an Aluminiumäthylat. Schmitz-Dumont Otto, Habernickel Valentin), Chem. Ber., 1957, 90, № 6, 1054—1059 (нем.)

При взбалтывании суспензии кристаллич.  $\beta$ -модификации  $\text{Al}(\text{OR})_3$  I; здесь и далее  $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$  и  $\text{LiH}$  в смеси эфира с  $\text{C}_6\text{H}_6$  в атмосфере  $\text{N}_2$  образуется  $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ , который может реагировать с I с образованием  $\text{Li}[\text{HAl}(\text{OR})_2]$  (II) и затем  $\text{Li}[\text{H}_2\text{Al}(\text{OR})_2]$ .  $\beta$ -модификация I реагирует с  $\text{NaH}$  быстрее, чем с  $\text{LiH}$ , с образованием только  $\text{Na}[\text{HAl}(\text{OR})_2]$  (III). При взаимодействии  $\text{NaH}$  с кипящим эфирным р-ром  $\alpha$ -модификации I также образуется III. При взбалтывании смеси в запаянной ампуле в атмосфере  $\text{N}_2$  (60°, 100 час.) выход III 80–90%.  $\text{Na}$  в III легко замещается группами  $\text{SnR}_3$ ,  $\text{SnR}_2$ ,  $\text{PbR}_3$ . К нагретому р-ру 10 г  $\alpha$ -модификации I в 250 мл эфира постепенно добавляют 0,6 г  $\text{LiH}$ , кипятят 3 часа, фильтрат упаривают в вакууме, непро-реагировавший I вымывают ксилолом, выход II 42%, рентгеноаморфный порошок, т. разл. 94–96. Н. П.

**39695. Реакция органических сернистых соединений с хлоридами золота. Накацуги, Ямагучи** (Nakatsuchi Akira, Yamaguchi Nachiro), Kōrō Kagaku Zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 6, 694–696 (японск.)

Сульфиды реагируют с  $\text{AuCl}_3$  с образованием в-типа  $(\text{R})(\text{R}')\text{S}=\text{AuCl}$ . Из 81 г сафрола (I), 35 г этилмеркаптана (II), 2,35 г  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})_2\text{Hg}$  (солнечный свет в присутствии воздуха, 15 дней) получен продукт присоединения II к I (III) по правилу Марковникова, выход 82,4%, т. кип. 143–144°/25 мм,  $n_D^{20}$  1,5525,  $d_4^{20}$  1,1272. Аналогично получены (указан исходный olefin, время р-ции в днях, продукт присоединения, выход в %, т. кип. в °C/мм,  $n_D^{20}$ ,  $d_4^{20}$ ): изосафрол, 15,  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}$  (IV), 67,2, 138–140/3, 1,5531, 1,1346;  $\alpha$ -пинен, 15,  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{S}$  (V), 37,4, 108–111/7, 1,5053, 0,9730; линалоолацетат, 7,  $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{S}_2$  (VI), 72,1, 141/1, 1,4902, 1,0018; метиловый эфир олеиновой к-ты, 14,  $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{S}$  (VII), —, 175–185/0,5, 1,4711, 0,9280; сквален, 15,  $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{S}_2$  (VIII), —, 266–270/0,2, 1,5117, 0,9391. 14 г III энергично перемешивают с 30 мл р-ра  $\text{AuCl}_3$  (0,1 г  $\text{Au}$  в 1 мл), в результате экзотермич. р-ции получено 7 г III- $\text{AuCl}$ , т. пл. 59° (из  $\text{CS}_2\text{OH}$ ), так же из IV и  $\text{AuCl}_3$  получен IV- $\text{AuCl}$ , т. пл. 77°, аналогично из V и VI получены продукты, содержащие  $\text{Au}$  и  $\text{Cl}$  в соотношении 1:1, из VII — два продукта с  $\text{Au}:\text{Cl} = 1:2$  или 1:1,2, из VIII — 3 продукта с  $\text{Au}:\text{Cl} = 1:0,8$ , 1:1,6 или 1:1. Л. Яновская

**39696. Металлоорганические соединения. XXII. Магнийалюминийорганические комплексные соединения. Циглер, Хольцкам** (Metallorganische Verbindungen. XXII. Magnesium-Aluminiumorganische Komplexeverbindungen. Ziegler Karl, Holzkamp Erhard), Liebigs Ann. Chem., 1957, 605, № 1–3, 93–97 (нем.)

Получены комплексы  $\text{RMg}(\text{AlR}_4)$  (I) и  $\text{Mg}(\text{AlR}_4)_2$  (II), представляющие собой переходный тип от солеобразных  $\text{MeAlR}_4$  (где  $\text{Me}$  щел. металл) к ассоциированным  $\text{AlR}_3$  гомеоплярной природы. При нагревании суспензии диметил- или диэтилмагния в гексане с 1 молем  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$  (III) половина диалкилмагния переходит в р-р с образованием II. Если увеличить вдвое кол-во III, то весь диалкилмагний переходит в р-р; после выпаривания р-ра остается густая маслянистая жидкость, представляющая собой II ( $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ ) (IIa) или II ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ). Последнее в-во частично расщепляется, выделить его в чистом состоянии не удается. Наиболее простой способ получения IIa состоит в нагревании твердого  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgCl}$  (0,4 моля) в гексане (100 мл) с III (0,4 моля) 6 час. в автоклаве при 100°; продукт р-ции центрифугируют и прозрачный р-р выпаривают в вакууме. Смешивают 31 г IIa с 75 г эфира, после удаления эфира при 60° отгоняют в высоком вакууме афиграт III, в остатке 19 г жидкого I ( $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ ). I ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ) плавится при 88,5°. Сообщение XXI см. РЖХим, 1957, 37712. Н. Полянский

**39697. Борорганические соединения. II. Получение и свойства некоторых триалкилбороксидов. Мак-Каскер, Ашби, Маковский** (Organoboron compounds. II. Preparation and properties of some trialkylboroxines. McCusker Patrick A., Ashby Eugene C., Makowski Henry S.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 19, 5179–5181 (англ.)

Азеотропной перегонкой алкилборных к-т (БК) получены соответствующие ангидриды в тримерной форме  $(\text{RBO})_3$  (I), где а  $\text{R} = \text{CH}_3$ , б  $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ , в  $\text{R} = n\text{-C}_3\text{H}_7$ , г  $\text{R} = \text{изо-C}_3\text{H}_7$ , д  $\text{R} = n\text{-C}_4\text{H}_9$ , е  $\text{R} = \text{изо-C}_4\text{H}_9$ , ж  $\text{R} = \text{трет-C}_4\text{H}_9$ , з  $\text{R} = n\text{-C}_5\text{H}_{11}$ , и  $\text{R} = n\text{-C}_6\text{H}_{13}$ . I лишь медленно окисляются кислородом воздуха и не диспропорционируются ниже 200°. К 3,5 молям  $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$  в 1 л эфира прибавляют (4 часа,  $-70^\circ$ ) р-р 3 молей  $\text{CH}_3\text{MgBr}$  в 1 л эфира, перемешивают ~ 20 час., давая нагреться до ~ 20°, кипятят 2 часа, разлагают 15%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и высушенный эфирный р-р фракционируют; когда т-ра паров достигает 40°, добавляют 50 мл воды, при т-ре паров 65° приливают 100 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$  и заканчивают перегонку при 75°;  $\text{CH}_3\text{B}(\text{OH})_2$  (II) выделяют из дистиллята фильтрованием и экстракцией эфиром из водн. слоя, насыщ.  $\text{CaCl}_2$ , выход II 33%. Нагревают 1,4 моля II с 200 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , отгоняя Ia, выход 36%. Этил(III)-, *n*-пропил(IV)- и изопропил(V)-борные к-ты синтезируют, как описано для II, но дегидратируют без выделения; после удаления эфира III–V кипятят с  $\text{C}_6\text{H}_6$ , отделяя воду и  $\text{CH}_3\text{OH}$  в приборе Дина — Старка, отгоняют  $\text{C}_6\text{H}_6$  и перегонкой выделяют Ib — г. Синтез *n*-бутил(VI)-, втор-бутил(VII)-, трет-бутил(VIII)-, *n*-амил(IX)-, *n*-гексил(X)- и циклогексил(XI) борных к-т описан ранее (см. сообщение I, РЖХим, 1956, 47033), выход ~ 70%. III–V получают прибавлением вычисленного кол-ва воды к Ib — г и кристаллизацией из  $\text{C}_6\text{H}_6$ -лигроина. Перечисляются БК и т. пл. в °C: II, 96–100; III, 166–167; V, 160–162; VII, 87–88; XI, 119–120. Р-р 3 молей VI в 150 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$  кипятят 24 часа в приборе Дина — Старка и перегонкой выделяют Id с выходом 90%. Аналогично дигидратируют VII–X, заменяя, где возможно,  $\text{C}_6\text{H}_6$  толуолом или ксилолом. Получены следующие I (перечисляются в-во, т. кип. в °C/мм,  $n_D^{20}$ ,  $d_4^{25}$ ): а, 86/742, —; б, 153/736, 1,3958, 0,8963; в, 109,5/25, 1,4080, 0,8746; г, 184,3/748, 1,4305, 0,8558; д, 134/16, 1,4175, 0,8718; е, 96/5, 1,4127, 0,8540; ж, 89/17, т. пл. 30–31°; з, 121/1, 1,4275, 0,8675; и, 211/23, 1,4337, 0,8654.

П. Аронович

**39698. Эфиры фенилхлорборной и фенилборной кислот. Дандегаонкер, Джеррард, Лапперт** (Phenylchloroboronates and phenylboronates. Dandegaonker S. H., Gerrard W., Lappert M. F.), J. Chem. Soc., 1957, July, 2872–2877 (англ.)

Этерификацией  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{BO})_3$  (I) спиртами и фенолами получен ряд  $\text{C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{OR})_2$  (II).  $\text{C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  (III) был получен также из  $\text{C}_6\text{H}_5\text{BCl}_2$  (IV) и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  (V). Для синтеза  $\text{C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{Cl})\text{OR}$  (VI) была использована р-ция между II и IV и взаимодействие IV с эквимолекулярными кол-вами спиртов или фенолов. Изучена термич. устойчивость и алкоганиз VI. Найдено, что в отличие от  $\text{C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{Cl})\text{OAlK}$  при нагревании в вакууме  $\text{C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{Cl})\text{OC}_6\text{H}_5$  не разлагается по схеме:  $\text{VI} \rightarrow \text{I} + \text{RCl}$ , а симметризуется с образованием IV и III. Эфиры VI не реагируют с простыми эфирами; с пиридином образуют устойчивые комплексы состава 1:2. Показано также, что  $\text{C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{OAr})_2$  образуют с  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  комплексы состава 1:1. Сняты ИК-спектры II и VI. 2,5–5 г I этерифицировали соответствующими спиртами и фенолами, отгоняя воду с бензолом или толуолом в видоизмененном приборе Дина — Старка. Получены следующие результаты (перечислены R в полученном II, выход в %, т. кип. в °C/мм,  $n_D^{20}$ ,  $d_4^{25}$ ): *изо-C}\_3\text{H}\_7*, 82, 54/0,05, 1,4632, 0,9283; *изо-C}\_4\text{H}\_9*, 86, 76–77/0,03, 1,4675,



0,9153; втор- $C_4H_9$ , 84, 69—70/0,03, 1,4650, 0,9045;  $n-C_6H_{17}$ , 94, 157—160/0,05, 1,4700, 0,895;  $n-C_6H_{13}CHCH_3$ , 84, 148—150/0,05, 1,4670, 0,889;  $ClCH_2CH_2$ , 85, 109—110/0,03, 1,5135, 1,102;  $C_6H_5CH_2$ , 90, 190—192/0,2, 1,5745, 1,110;  $C_6H_5$ , 69, 140—150/0,05 (т. пл. 98—100°), —, —;  $o-C_6H_4CH_3$ , 80, 149—151/0,05, 1,5457, 1,020. К 3,20 г IV добавляли  $p-r$  3,79 г V в 15 мл  $n-C_5H_{12}$ . Выход III 80%, т. кип. 130—140°/0,05 мм. При 20° смешивали эквимолекулярные кол-ва II и IV; через 1—3 часа продукты р-ции перегоняли в вакууме. Получены VI (даны R, выход в %, т. кип. в °C/мм,  $n_D^{20}$ ,  $d_4^{20}$ ):  $CH_3$ , 92, 52/4, 1,5168, 1,086;  $C_2H_5$ , 93, 69—70/10, 1,5032, 1,004;  $iso-C_3H_7$ , 96, 55/0,15, 1,4928, 1,022;  $iso-C_4H_9$ , 93, 52/0,05, 1,4920, 1,009; втор- $C_4H_9$ , 94, 49/0,05, 1,4898, 1,007; трет- $C_4H_9$ , 89, 44/0,05, 1,4955, 1,021;  $n-C_6H_{17}$ , 80, 112—113/0,05, 1,4900, 0,976;  $n-C_6H_{13}CHCH_3$ , 77, 108—110/0,05, 1,4877, 0,963;  $ClCH_2CH_2$ , 81, 62/0,05, 1,5265, 1,158;  $C_6H_5CH_2$ , 81, 122—123/0,5, 1,5620, 1,136;  $C_6H_5$ , 62, 109—110/0,05, 1,5670, 1,151;  $o-C_6H_4CH_3$ , 95, 107/0,05, 1,5620, 1,156. В пентановом  $p-r$  при  $t-r$  —80° в течение 15—60 мин. смешивали эквимолекулярные кол-ва спирта или фенола и IV; летучие продукты удаляли при 20°/15 мм. Получены VI (даны R, выход в %, т. кип. в °C/мм):  $CH_3$ , 70, 55/5;  $C_2H_5$ , 86, 86—87/12;  $iso-C_4H_9$ , 59, 70—71/0,3; втор- $C_4H_9$ , 65, 64,5/0,3;  $n-C_6H_{17}$ , 62, 110—112/0,05;  $n-C_6H_{13}CHCH_3$ , 83, 107—109/0,05;  $ClCH_2CH_2$ , 75, 64—65/0,05;  $C_6H_5CH_2$ , 70, 120—122/0,05;  $C_6H_5$ , 46, 120—125/0,2;  $o-C_6H_4CH_3$ , 70, 107—108/0,05. К 2—10 г VI (20°, 15 мин.) добавляли эквимолекулярные кол-ва соответствующих спиртов в 5—15 мл  $n-C_5H_{12}$  или  $CH_2Cl_2$ . Летучие продукты удаляли через 1—3 часа при 20°/15 мм. Получены следующие результаты (перечислены R в VI, выход II в %, т. кип. в °C/мм):  $CH_3$ , 87, 59/5;  $C_2H_5$ , 92, 40/0,05;  $n-C_4H_9$ , 93, 85/0,05;  $o-C_6H_4CH_3$ , 68, 155—158/0,05. 1,85 г  $C_6H_5B(Cl)OCH_2C_6H_5$  выдержали 24 часа при 20°. Получено 96%  $C_6H_5CH_2Cl$ , т. кип. 62—63°/10 мм, и 99% I, т. пл. 215—218°. 3,45 г  $C_6H_5B(Cl)OCH_2C_6H_5$  нагревали 9 час. при 150—160°/0,05 мм. Выделено 94% III, т. пл. 98—101°, т. кип. 150—155°/0,05 мм, и 65% IV, т. кип. 60—62°/11 мм (из ловушки, охлажд. до —80°). Термич. устойчивости других VI характеризуется следующими данными (перечислены R в VI, время нагревания в часах, процент разложения):  $CH_3$ , 3, 0,75;  $CH_3$ , 10, 4,0;  $CH_3$ , 60, 15,2;  $C_2H_5$ , 3, 1,0;  $C_2H_5$ , 10, 8,7;  $C_2H_5$ , 60, 20,5;  $iso-C_3H_7$ , 10, 20,2;  $iso-C_3H_7$ , 60, 36,5;  $iso-C_4H_9$ , 10, 56,6;  $iso-C_4H_9$ , 60, 88,1. К 1 экв VI добавляли при  $t-r$  —80° > 2 экв  $C_5H_5N$ . Через 24 часа осадки промывали  $n-C_5H_{12}$  и сушили в вакууме (2 часа при 20°/12 мм и 5 час. при 20°/0,05 мм). Получены следующие  $C_6H_5B(Cl)OR \cdot 2C_5H_5N$  (перечислены R, выход в %, т. пл. в °C):  $OR = C_2H_5$ , 99, 103—107;  $C_6H_5$ , 99, 105—108;  $o-C_6H_4CH_3$ , 98, 111—113. К  $p-r$  3 г III в 10 мл  $CH_2Cl_2$  при  $t-r$  —80° добавляли 0,88 г  $C_5H_5N$ . Смесь выдерживали 12 час. при 20°, летучие в-ва удаляли при 20°/15 мм, остаток промывали  $n-C_5H_{12}$  и высушивали в вакууме. Выход  $C_6H_5B(OC_6H_5)_2 \cdot C_5H_5N$  99%, т. пл. 127—130°. Аналогично из 2,04 г  $C_5H_5N$  и 1,70 г  $C_6H_5B(OC_6H_4CH_3)_2$  получено 98% комплекса (1:1) с т. пл. 135—136°. В. Вавер

**39699. *n*-Фенилендиборная кислота. Масгрейв** (*p*-Phenylenediboronic acid. Musgrave O. C.), Chemistry and Industry, 1957, № 34, 1152 (англ.)

При очистке  $n-BrC_6H_4B(OH)_3$ , приготовленной из  $n-BrC_6H_4MgBr$  и  $(n-C_4H_9O)_3B$ , выделено небольшое кол-во  $n-(HO)_2BC_6H_4B(OH)_2$  (I). Строение I подтверждено синтезом из  $n-BrMgC_6H_4MgBr$  и  $(CH_3O)_3B$  при —70° с 25%-ным выходом, а также превращением в  $n-BrC_6H_4Br$  при обработке  $Br_2$  в  $p-r$  KBr. Получен также диэнофентилгликолевый эфир I, т. пл. 233—233,5°. В отличие от арилборных к-т, I не дегидратируется при 140°/0,1 мм и возгоняется без изменения при 160—200°/0,001 мм. Превратить к-ту I в ангидрид удалось лишь при > 230°. В. Вавер

**39700. Взаимодействие диарилртути с солями трехвалентного таллия, как метод синтеза соединений класса  $Ar_2TlX_2$ . Глушкова В. П., Кочешков К. А., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, № 10, 1193—1198**

При кипячении  $Tl[OSOCN(CH_3)_2]_3$  (I) с эквивалентным кол-вом  $R_2Hg$  в  $CHCl_3$  до растворения I с последующим стоянием (~12 час. ~20°) образуются  $R_2Tl[OSOCN(CH_3)_2]_3-n$  (II). Кристаллизуют II из  $CCl_4$  или дихлорэтана. Так синтезированы следующие II (перечисляются R,  $n$ , выход в %, т. пл. в °C):  $C_6H_5$ , 1, 87,9, —;  $C_6H_5$ , 2, —, 241;  $n-CH_3C_6H_4$ , 1, 43,7, 199,5—200;  $n-CH_3C_6H_4$ , 2, 76, 244—244,5 (разл.);  $\alpha-C_{10}H_7$ , 1, 47,5, 183—184;  $\beta-C_{10}H_7$ , 1, 91, 209—210;  $n-CH_3OC_6H_4$ , 1, 65, 196;  $n-CH_3OC_6H_4$ , 2, 66, 252;  $\alpha$ -тенил, 1, 67,3, 216—217;  $n-ClC_6H_4$  (III), 1, 73,5, 224—225;  $n-BrC_6H_4$  (IV), 1, 50, 219. Действием на III и IV спирт. HCl получают  $n-ClC_6H_4TlCl_2$ , т. пл. 252°, и  $n-BrC_6H_4TlCl_2$ , т. пл. 261°. При кипячении в спирте II с  $HgCl_2$  получают  $RHgCl$ . Ф. Величко

**39701. Изомерные силанпентаны и новые пути их синтеза. Борисов С. Н., Воронков М. Г., Долгов Б. Н., Докл. АН СССР, 1957, 114, № 1, 93—96**

Получены разными методами изомерные  $C_4H_{13}Si$  (I), соответствующие пентанам с замещением одного из атомов C на Si. 0,25 моля  $(C_2H_5)_2SiHCl$  перегоняют над 23 ммольями  $AlCl_3$ ; выделены  $(C_2H_5)_2SiH_2$  (II) (здесь и далее при описании в-в перечисляются выход в %, т. кип. в °C,  $n_D^{20}$ ,  $d_4^{20}$ ): 44,2, 55,6, 1,3916, 0,6756, и  $(C_2H_5)_2SiCl_2$ . При перегонке смеси 0,42 моля  $(C_2H_5)_2SiH$  (III), 0,14 моля  $C_4H_9SiCl_3$  и 11 ммольей  $AlCl_3$  получают  $C_4H_9SiH_3$ , 98, 54,1, 1,3912, 0,6756. Аналогично из 0,13 моля  $CH_3(C_3H_7)SiCl_2$ , 0,26 моля III и 16 ммольей  $AlCl_3$  получен  $CH_3(iso-C_3H_7)SiH_2$ , 47, 49,4, 1,3790, 0,6650. При  $p-r$  с 1%  $AlCl_3$  не происходит изомеризации и образуется  $CH_3(C_3H_7)SiH_2$ , 62, 53,6, 1,3857, 0,6738. Этим путем получены следующие в-ва: II, выход 52,6%;  $iso-C_4H_9SiH_3$ , 98,2, 49,5, 1,3890, 0,6720; втор- $C_4H_9SiH_3$ , 97,5, 49,3, 1,3898, 0,6738. Смесь 0,3 моля  $CH_3(C_2H_5)_2SiH$  и 11,3 ммольей  $AlCl_3$  фракционируют 3 часа; выделены  $(CH_3)_2C_2H_5SiH$ , 81,2, 45,7, 1,3783, 0,6681; II, выход 66,2%, и  $(C_2H_5)_4Si$ , 77,9, 149—151, 1,4267, 0,7729. Сопоставляются физ. свойства I и изомеров пентана. Г. Мочарев

**39702. Конденсация метилтрихлорсилана в тихих разрядах. Сообщение 2. Андреев Д. Н., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, № 7, 818—825**

В продолжение прошлой работы (см. РЖХим, 1955, 40188) исследован состав конденсата, полученного из  $CH_3SiCl_3$  (I). Под действием тихих разрядов (24,5 кВ, 2,25 мА, 50 пер/сек.) из I образуется смесь полиметилсиланхлоридов, в которых чередуются атомы Si и C (выход ~50%) преимущественно за счет конденсации 2 и 3 молекул I. В продуктах конденсации I найдены  $(CH_3)_2Cl_2SiCH_2SiCl_3$ , т. кип. 182—185°;  $(CH_3)_2Cl_2SiCH_2CH_2SiCl_3$ , т. кип. 199—203°, т. пл. ~5°, и изомеры  $C_3H_7Cl_2Si_2$  и  $C_4H_9Cl_2Si_2$ . Образование  $(C_2H_5)_4Si$  при этилировании фракций с т. кип. 120—160° указывает на содержание в нем  $Si_2Cl_6$ . Из продуктов метилирования фракций с т. кип. 100—200°/4 мм выделены  $(CH_3)_3SiCH_2Si(CH_3)_2CH_2Si(CH_3)_3$ , т. кип. 204—210°,  $n_D^{20}$  1,4461,  $d_4^{20}$  0,8018, и  $(CH_3)_3SiCH_2CH_2Si(CH_3)_2CH_2Si(CH_3)_3$ , т. кип. 87—92°/10 мм,  $n_D^{20}$  1,4470,  $d_4^{20}$  0,8051. При метилировании твердого остатка после отгонки в вакууме жидких продуктов конденсации I получен силосан состава  $C_{15}H_{10}Si_4O$ , содержащий в основной цепи группировки  $>SiCH(CH_3)CH_2Si<$ , т. кип. 175—180°/8 мм,  $n_D^{20}$  1,4768,  $d_4^{20}$  0,8886. Рассматривается механизм р-ции, основанный на ценных процессах с участием свободных радикалов  $(CH_3^{\cdot}, SiSi_3^{\cdot})$  и ато-

мов Н. Приведено описание установки и методики проведения опытов. Г. Моцарев

39703. Исследования в области синтеза и превращений кислородсодержащих кремнийорганических соединений. VI. Взаимодействие водородсодержащих алкил(арил)дихлорсиланов с органическими спиртами. Шостаковский М. Ф., Кочкин Д. А., Виноградов В. Л., Нетерман В. А., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 9, 2487—2491

Изучено взаимодействие  $\text{RSiHCl}_2$  (Ia, б, где  $\text{R} = \text{CH}_3$ , б  $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ ) с  $\text{R'OH}$  (IIa, б, где  $\text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5$ , б  $\text{R}' = \text{C}_4\text{H}_9$ ). При соотношении I : II = 1 : 1 образуются в основном  $\text{RSiH(OR')}$ , при соотношении 1 : 2 образуются  $\text{RSiH(OR')Cl}$ , при соотношении 1 : 3 или избытке спирта получены  $\text{RSi(OR')}_3$ . К 1 молю Ia добавляют по каплям 1 моль IIa ( $< 10^\circ$ ), нагревают 20—30 мин. до прекращения выделения HCl, выделен  $\text{CH}_3\text{SiH(OC}_2\text{H}_5)_2$  (III) (здесь и далее при описании в-в перечисляются выход в %, т. кип. в  $^\circ\text{C/мм}$ ,  $n_D^{20}$ ,  $d_4^{20}$ ): 65, 68/755,5, 1,3878, 0,9374, и  $\text{CH}_3\text{SiH(OC}_2\text{H}_5)_2$  (IV), —, 42/110, 1,3800, —. Из 1 моля Ia и 2 молей IIa (110°, 1—1,5 часа) получены IV, выход 32%, и III (4,1 г). Из 3 молей IIa и 1 моля Ia (5—6 час., 110°) получены  $\text{CH}_3\text{Si(OC}_2\text{H}_5)_3$ , 48, 142—144,5/742, 66/64, 57/37, 1,3820, 0,8911, и IV (6,9 г). Аналогично из Ib и IIb получены  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiH(OC}_2\text{H}_5)_2$  (V), 35, 89—90,6/19, 1,4085, 0,8465, и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Si(OC}_2\text{H}_5)_3$  (VI), 65, 134/16, 135/17, 1,4140, 0,8783. К р-ру  $\text{C}_4\text{H}_9\text{ONa}$  (из 300 г IIb и 13 г Na) прибавляют при охлаждении 1 моль Ib, нагревают 12 час. (160°), выделен V, выход 7,8%, и VI, выход 83%. Кроме того, синтезированы следующие в-ва:  $\text{CH}_3\text{SiH(OC}_2\text{H}_5)_2$ , 68, 80/8,5, 1,4040, 0,8454;  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiH(OC}_2\text{H}_5)_2$ , 46, 24—25/15, 1,3850, 0,8466;  $\text{CH}_3\text{Si(OC}_2\text{H}_5)_3$ , 45, 114,5/7, 1,4118, 0,8776;  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Si(OC}_2\text{H}_5)_3$ , 52, 69/22, 157/747, 1,3900, 0,8954. Сообщение V см. РЖХим, 1957, 41181. Г. Моцарев

39704. Синтез и полимеризация соединений, содержащих атома кремния водород и непредельный радикал. Миронов В. Ф., Петров А. Д., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 3, 383—385

Описан синтез силанов из  $\text{CH}_2=\text{CRCH}_2\text{SiHCl}_2$  (I  $\text{R} = \text{H}$ , II  $\text{R} = \text{CH}_3$ ). Через сплав Si с Cu (80 : 20) пропускают 2 кг  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$  (300  $\pm$  10°, 60 капель/мин.), из продуктов р-ции выделены I (356 г),  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{SiCl}_3$  (185 г) и ( $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$ ) $_2\text{SiCl}_2$  (103 г). В аналогичных условиях из 613 г  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Cl}$  получены II (133 г), т. кип. 115—118°,  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{SiCl}_3$  (110 г), т. кип. 135—137°, и [ $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ ] $_2\text{SiCl}_2$  (45 г), т. кип. 203—210°. Взаимодействием 70 г I с эфирным р-ром  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$  (из 120 г  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ ) получен  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{SiH(C}_2\text{H}_5)_2$ , выход 61%, т. кип. 127,8°/745 мм,  $n_D^{20}$  1,4330,  $d_4^{20}$  0,7580. Аналогично получены следующие  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{SiHRR'}$  (перечисляются R, R', выход в %, т. кип. в  $^\circ\text{C/мм}$ ,  $n_D^{20}$ ,  $d_4^{20}$ ):  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3$ , 48, 69/755, 1,4075, 0,7086;  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ , 46,7, 155/10, 1,5760, 1,0000;  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{CH}_3$ , 85, 76/8, 1,5137, 0,8937; взаимодействие 67 г ( $\text{C}_2\text{H}_5$ ) $_2\text{SiHCl}$  с 40 г  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}$  в 250 мл эфира в присутствии 50 г  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$  приводит к  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OSiH(C}_2\text{H}_5)_2$ , выход 53%, т. кип. 55°/40 мм,  $n_D^{20}$  1,4175,  $d_4^{20}$  0,8174. Аналогично синтезированы следующие в-ва (перечисляются выход в %, т. кип. в  $^\circ\text{C/мм}$ ,  $n_D^{20}$ ,  $d_4^{20}$ ):  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{SiH(C}_2\text{H}_5\text{O})_2$ , 70, 54/22, 1,4063, 0,8607;  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OSiH(C}_2\text{H}_5)$  ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 62, 83/7, 1,4955, 0,9455; ( $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O})_2\text{SiHCH}_3$ , 65, 43/15, 1,4159, 0,8852; ( $\text{CH}_3$ ) $_2\text{Si(OC}_2\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ , 85, 155,8/745, 1,4170, 0,8822; ( $\text{C}_2\text{H}_5$ ) $_2\text{Si(OC}_2\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ , 74, 72/7, 1,4302, 0,8888. К  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$  (из 185 г  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ ) в эфире прибавляют 64,6 г  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiHCl}_2$ , кипятят 4 часа, выход  $\text{C}_2\text{H}_5(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiH}$  90%, т. кип. 119,8°/1 мм,  $n_D^{20}$  1,5674,  $d_4^{20}$  0,9900. Аналогично получен  $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiH}$ , выход 60,6%, т. кип. 93,5°/1 мм,  $n_D^{20}$  1,5717,  $d_4^{20}$  0,9945. Полученные ненасыщ. силаны при

нагревании в присутствии Pt/C превращаются в полимеры с атомом Si в основной цепи [ $-\text{Si(R)}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ] $_n$ . Г. Моцарев

39705. Реакция триэтилсилана с галогеналкилами. Долгов Б. Н., Борисов С. Н., Воронков М. Г., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 3, 716—719

( $\text{C}_2\text{H}_5$ ) $_3\text{SiH}$  (I) бурно реагирует на холоду с RX в присутствии  $\text{AlCl}_3$  (0,8—1,2 мол.%) с образованием ( $\text{C}_2\text{H}_5$ ) $_3\text{SiX}$  (II) и RH. К смеси 17,4 г I и 0,3 г  $\text{AlCl}_3$  добавляют при  $-8^\circ$  18,2 г  $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$  ( $< 45^\circ$ , 45 мин.), нагревают 1 час, выделен II ( $\text{X} = \text{Br}$ ), выход 99,7%, т. кип. 163,3°/753,7 мм,  $n_D^{20}$  1,4570,  $d_4^{20}$  1,1450, и  $\text{C}_3\text{H}_8$ , выход 28,6%. Аналогично получены следующие результаты (перечисляются RX, продолжительность р-ции в часах, выход II в %, выход RH в %):  $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$ , 4,25, 94,1, 96,2; *изо*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$ , 2,75, 89,1, 93,4;  $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ , 2,8, 90,5, —;  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ , 3,2, 87,6, 95,9;  $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$ , 1, 94,4, 20,4;  $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$ , 5, 85,9, 85,9; *изо*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$ , 3,75, 87,3, 90,7;  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$ , несколько минут,  $> 77$ , —. Во всех случаях кроме  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ , мол. соотношение I : RX = 1 : 1; для  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  оно равно 2 : 1. Свойства полученных II (указан X, т. кип. в  $^\circ\text{C/мм}$ ,  $n_D^{20}$ ,  $d_4^{20}$ ): Cl, 144,7/762, 6, 1,4310, 0,8877; J, 188/751, 1,4957, 1,3532. Взаимодействие  $\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiH}$  (19,5 г) с  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl}$  (16,8 г) в аналогичных условиях (0,5 г  $\text{AlCl}_3$ , 40—116°, 2 часа) приводит к  $\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiCl}$ , выход 69,2%, т. кип. 158,8°/747,2 мм,  $n_D^{20}$  1,4300,  $d_4^{20}$  0,8785, и  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ , выход 59,5%; с  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$  р-ция не идет. Г. Моцарев

39706. Получение алкилалкоксиланов из органо-силосанов. Воронков М. Г., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 7, 882

Разработан способ получения  $\text{R}_n\text{Si(OR')}_{4-n}$  ( $\text{R}'$  содержит от  $\text{C}_1$  до  $\text{C}_{12}$ ) с выходом 50—90% расщеплением органо-силосанов ( $\text{R}_n\text{SiO}_{2-0,5n}$ ) $_m$  спиртами в присутствии гидроокисей или алкоколятов K или Na. Реакционную смесь кипятят в  $\text{C}_6\text{H}_6$  или  $\text{Si(OC}_2\text{H}_5)_4$  с целью удаления образующейся воды. Г. Моцарев

39707. Исследования в области алкоксиланов. VI. Синтез тетраароксиланов перэтерификацией кремнеэтилового эфира фенолами. Воронков М. Г., Карпенко Г. Б., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 2, 325—327

Описан синтез  $\text{Si(OAr)}_4$  (I) перэтерификацией  $\text{Si(OC}_2\text{H}_5)_4$  (II) фенолами в присутствии фенолята Na. Смесь 0,2 моля II, 1 моля  $\text{AgOH}$  и 0,1—0,2 г Na нагревают до прекращения отгонки спирта, остаток перегоняют в вакууме, I перекристаллизуют из смеси  $\text{C}_6\text{H}_6$  с петр. эфиром,  $\text{CS}_2$  или ацетона. Так получены следующие I (перечисляются Ar, выход в %, т. кип. в  $^\circ\text{C/мм}$ , т. пл. в  $^\circ\text{C}$ ,  $n_D^{20}$ ):  $\text{C}_6\text{H}_5$ , 86, 236—237/1, 54, —; 2- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ , 69, 247—248/1, —, 1,5615; 3- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ , 76, 251—252/1, —, 1,5587 ( $d_4^{20}$  1,1166); 4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ , 81, 257—258/1, 71, —; 2,4-( $\text{CH}_3$ ) $_2\text{C}_6\text{H}_3$ , 72, 292—293/10, 97, —; 3,4-( $\text{CH}_3$ ) $_2\text{C}_6\text{H}_3$ , 79, 303—304/10, 51, —; 2,5-( $\text{CH}_3$ ) $_2\text{C}_6\text{H}_3$ , 75, 295—296/10, —, 1,5530; 4- $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4$ , 80, 293—294/10, —, —; 5- $\text{CH}_3$ -2-( $\text{CH}_3$ ) $_2\text{CHC}_6\text{H}_3$ , 85, 265—270/4, 48, —; 2- $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{C}_6\text{H}_4$ , 80, 265—267/1, —, 1,5640; 4- $\text{ClC}_6\text{H}_4$ , 70, 285—286/4, 272—275/3, 80, —;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ , 72, 259—260/1, 33, —; циклопентил, 88, 195—196/10, —, 1,4645;  $\text{C}_6\text{H}_{11}$ , 90, 236—237/10, 92, —. Взаимодействие фенолов с II протекает значительно быстрее, чем с  $\text{SiCl}_4$ . При р-ции II с  $n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$  в присутствии Na образуется твердый нерастворимый и нелетучий полимер. Предыдущие сообщения см. Ж. прикл. химии, 1951, 24, 93; РЖХим, 1954, 16338; 1956, 35916; 1957, 30687, 41178. Г. Моцарев

39708. Синтез кремнеорганических соединений, содержащих аминный азот, и реакции их с нуклеофильными и электрофильными реагентами. Андрианов К. А., Волкова Л. М., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 5, 577—584



Изучено взаимодействие  $\text{ClCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$  (I) и  $\text{ClCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  (II) с морфолином (III),  $o\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$  (IV) и  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$  (V). При нагревании смеси 0,1 моля II и 0,2 моля III (100°, 5 час.) получен морфолиниметилметилдиэтоксисилан (здесь и далее при описании в-в перечисляются выход в %, т. кип. в °C/мм,  $n_D^{20}$ ,  $d_4^{20}$ ): 50, 110—112/10, 1,4417, 0,9818. Аналогично из 0,05 моля I и 0,1 моля III получен морфолиниметилдиметилдиэтоксисилан, 45,3, 102—103/18, 1,4455, 0,9502. В таких же условиях из 0,16 моля II и 0,49 моля IV получен  $o\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{NHCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , 34,9, 132—133/4, 1,5050, 1,096, из 0,16 моля I и 0,49 моля IV получен  $o\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{NHCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , 37, 132—133/6, 1,5115, 1,065, из 0,5 моля II и 1,5 моля V получен  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , 72,7, 99—100/30, 72—75/11, 1,4210, 0,877. При взаимодействии  $\text{ClCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  и  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOC}_2\text{H}_4\text{NH}_2$  (1:2 моля, 100—120°, 11 час.) образуется  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOC}_2\text{H}_4\text{NHCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ , 10,5, 76—77/8, 1,4230, 0,8305; из кубового остатка после гидролиза 30%-ным р-ром щелочи выделены  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$  и  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{NHC}_2\text{H}_4\text{OH}$ , 9,5, 106—107/27, 1,4490, 0,9002. При действии  $\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_2$  (VI) на  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  (1:1) с одновременным пропусканием  $\text{NH}_3$  (0°) образуется  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOC}_2\text{H}_4\text{NH}_2$ , 53, 134—135/745, 1,4165, 0,856, полученный также нагреванием смеси 0,21 моля  $(\text{CH}_3)_3\text{Si-NHSi}(\text{CH}_3)_3$  и 0,27 моля VI (70—80°, 2,4 часа), выход 80,6%. Исследована устойчивость Si—C-связи у  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  (VIII) в кислой, щел. и нейтр. средах при 40 и 90°. В щел. и нейтр. средах Si—C-связь в VII не разрушается. При нагревании смеси 50 г 0,1 н. NaOH и 0,1 моля VII (90°, 3 часа) образуется полимер VII. При гидролизе VII в щел. среде при 40° выделен также кристаллич.  $\text{HO}[\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{NHC}_6\text{H}_5)\text{O}]_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{NHC}_6\text{H}_5)\text{OH}$  (VIII). К 25 г 0,1 н. NaOH добавляют 17 г VII, перемешивают 30 мин., прибавляют 10 г спирта и 15 г эфира, выделено 3,5 г VIII, т. пл. 157—158° (из эф.). В кислой среде VII частично расщепляется по Si—C-связи с отрывом  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_2$ -группы. При нагревании смеси 50 г 0,1 н. HCl и 0,1 моля VII (90°, 3 часа) выделены 13,4 г полимера VII и 0,5 г  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}(\text{CH}_3) \cdot \text{HCl}$  (IX). С повышением кислотности среды расщепление Si—C-связи в VII увеличивается. При гидролизе 0,1 моля VII 1 н. HCl при 90° получено 8 г полимера VII и 2,2 г IX.

Г. Мочарев

**39709. Присоединение трихлорсилана и трифенилсилана к насыщенным алифатическим кетонам.** Кала, Дюффо (Addition du trichlorosilane et du triphénylsilane aux cétones aliphatiques saturées. Calas Raymond, Duffaut Norbert), С. г. Acad. sci., 1957, 245, № 9, 906—907 (франц.)

При облучении УФ-светом эквимольных смесей  $\text{HSiCl}_3$  (I) и ацетона (5 час.), I и пентанона-3,  $\text{HSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  и ацетона соответственно образуются  $(\text{CH}_3)_2\text{CHOSiCl}_3$  (II), выход ~100%, т. кип. 116°/760 мм,  $n_D^{20}$  1,4045,  $d_4^{20}$  1,2015;  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CHOSiCl}_3$  (III), т. кип. 159°/760 мм,  $n_D^{20}$  1,4210,  $d_4^{20}$  1,1637, и  $(\text{CH}_3)_2\text{CHOSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  (IV). Последний получен также из II и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ , выход 85%, т. кип. 88°, и из  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiCl}$  и изо- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$  в  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ . При щел. гидролизе IV образуется пентанол-3. Действием избытка  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$  на III получен  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CHOSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ , т. кип. 198°/760 мм,  $n_D^{20}$  1,4288,  $d_4^{20}$  0,8250, при кипячении которого с 10%-ной HCl образуется гексаэтилсилоксан.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$  и  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CO}$  не реагируют с I в указанных условиях.

В. Черкаев

**39710. Некоторые кремнийуглеводороды ряда диметилметана и диметилэтана.** Толчнев А. В., Наметкин Н. С., Мачус Ф. Ф., Докл. АН СССР, 1957, 116, № 2, 248—250

Описан синтез  $\text{R}(\text{R}')_2\text{SiCH}_2\text{Si}(\text{R}')_2\text{R}''$  (I), где  $\text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5$  (а),  $\text{C}_4\text{H}_9$  (б) и  $\text{C}_6\text{H}_{17}$  (в), взаимодействием

Mg- и Li-органич. соединений с  $\text{R}(\text{Cl})_2\text{SiCH}_2\text{Si}(\text{Cl})_2\text{X}$  (II), где X = H, Cl или радикал и  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_{13}$  (а),  $\text{C}_4\text{H}_9$  (б). При нагревании  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$  и IIa (X = H) (35—36°, 2 часа; 125°, 2 часа) образуется Iа ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_{13}$ ,  $\text{R}' = \text{H}$ ) (здесь и далее при описании в-в указан выход в %, т. кип. в °C/мм,  $n_D^{20}$  и  $d_4^{20}$ ), 55, 125—130/2, 1,4665, 0,8344. Кипячением  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$  (III) и IIa (X = Cl) (35—36°, 10 час.) получен Iб ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_{13}$ ,  $\text{R}' = \text{C}_4\text{H}_9$ ), 66, 179—181/2, 1,4641, 0,8334. Аналогично получен Iв ( $\text{R} = \text{C}_7\text{H}_{15}$ ,  $\text{R}' = \text{C}_4\text{H}_9$ ), 64, 185—188/2, 1,4646, 0,8391. При взаимодействии III и IIa (X =  $\text{C}_6\text{H}_{13}$ ) (35—36°, 12 час.) образуется Iб ( $\text{R} = \text{R}' = \text{C}_6\text{H}_{13}$ ), 53, 199—203/2, 1,4664, 0,8354. Нагреванием III и IIб (X =  $\text{C}_7\text{H}_{15}$ ) (35—36°, 12 час.) получен Iб ( $\text{R} = \text{R}' = \text{C}_7\text{H}_{15}$ ), 56, 121—125/2, 1,4673, 0,8396. При нагревании 290 г  $\text{C}_6\text{H}_{17}\text{Br}$  (IV), 35,5 г  $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{SiCl}_3$  и 36 г Mg (35—36°, 3 часа; 150—160°, 3 часа) образуется Iв ( $\text{R} = \text{R}' = \text{C}_6\text{H}_{17}$ ), 40,4, 285—286/3, 1,4698, 0,8408. Аналогично из 290 г IV, 36 г  $\text{Cl}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$  и 36 г Mg (35—36°, 3 часа; 150—160°, 3 часа) получен  $(\text{C}_6\text{H}_{17})_2\text{SiCH}_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_{17})_3$ , 44,3, 299—301/3, 1,4703, 0,8426. Г. Мочарев

**39711. Исследования в области синтеза и превращений неперелетных кремнеорганических соединений.** Сообщение 5. Синтез смешанных диалетилных кремнеорганических гликолей. Шихиев И. А., Каютенко Л. А., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 8, 991—993

Описан синтез  $\text{HOC}(\text{CH}_3)_2\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{R})(\text{R}')\text{C}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$  (I) (перечисляются  $\text{R}, \text{R}'$ , выход в %, т. пл. в °C):  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$  (Ia), 47,4, 129—130;  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ , 57,3, 92—93;  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ , 43,7, 123—124;  $\text{C}_2\text{H}_5$ , H, 83,8, 62—63;  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_7$ , 56,5, 92—93. В типичном опыте к 1 молю реактива Гриньяра добавляют 0,5 моля диметилалетилдикарбинола в 50 мл эфира, через 2 часа (0°) прибавляют 0,25 моля  $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiCl}_2$  и нагревают 4 часа, через ~12 час. добавляют разб. HCl и из эфирного слоя выделяют Iа. Аналогичным путем получают остальные I. Наличие OH-групп в I доказано получением соответствующих ацетатов. Смесь 0,05 моля Iа и 100 мл  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  нагревают 13 час. при 100°, выделяют  $\text{CH}_3\text{OCOC}(\text{CH}_3)_2\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_2\text{OCOCCH}_3$ , выход 68%, т. кип. 178—179°/4 мм,  $n_D^{20}$  1,5112,  $d_4^{20}$  1,0281. Наличие двух  $-\text{C}\equiv\text{C}-$ групп в I доказано колич. каталитич. гидрированием их до соответствующих насыщ. соединений. Из Iа получен  $\text{HOC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ , т. пл. 93—94° (из бzl.). Сообщ. 4 см. РЖХим, 1957, 4468. Г. М.

**39712. Синтез кремнийорганических соединений. I. Синтез винилфенилсилана и родственных соединений.** Момони, Судзуки (Momonoi Maruyoshi, Suzuki Niichiro), Нихон кагаку заасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 5, 581—584 (японск.)

K 24,3 г Mg, 3 г  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ , 4 г  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2$  и кристаллику  $\text{J}_2$  в атмосфере  $\text{N}_2$  при 130° по каплям добавляют 126 г  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ , затем вводят 100 г ксилола, кипятят 5 час., выход  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgCl}$  81,5%; добавляют по каплям 284 г  $\text{CH}_2=\text{CHSiCl}_3$  при 30—35°, кипятят 4 часа, выход  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiCl}_2$  (I) 47,5%, т. кип. 103°/17 мм. Аналогично из винилтриэтоксисилана получен винилфенилдиэтоксисилан (II), выход 84,5%, т. кип. 118°/15 мм, 125°/29 мм,  $n_D^{25}$  1,4816,  $d_4^{25}$  0,9596. 3 г I гидролизуют 30 мл 5%-ного  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  (нейтрализован  $\text{MgCO}_3$  и профильтрован) в присутствии 1,43 г  $\text{MgCO}_3$  (20°, 10 мин.), получен винилфенилсильландиол (III), выход 32%, т. пл. 64—65,5° (из петр. эф.); III (выход 42%) получен также гидролизом II 0,01 н. HCl (20°, 4 часа). 30 г I, 150 мл эфира, 100 мл 6 н. HCl перемешивают 3 часа, из эфирного слоя выделено в-во, которое кипячением 5 час. с 50 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$ , 0,5 г NaOH и 30 мл спирта превращено в тетравинилтетрафенилхлоретатетраилоксан, т. пл. 142—142,5° (из бzl.), строение которого

подтверждено ИК-спектром (приведены кривые в  $\text{CCl}_4$  и  $\text{CS}_2$ ). 2 г II, 20 мл 0,1 н.  $\text{HCl}$ , 1 мл спирта перемешивают 2 часа, получают дивинилдифенилсилоксандиол, выход 84,5%, т. пл.  $105^\circ$  (из бзл.).

Л. Яновская

**39713.** Поведение гидридов трифенилсилана, трифенилгермана и трифенилолова в присутствии олефинов. Фукс, Гилман (Behavior of triphenylsilane, triphenylgermane, and triphenyltin hydride in the presence of olefins. Fucks Richard, Gilman Henry, J. Organ. Chem., 1957, 22, № 9, 1009—1011 (англ.).

Изучена возможность присоединения  $\text{Ar}_3\text{SiH}$  (I) (здесь и далее  $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$ ),  $\text{Ar}_3\text{GeH}$  (II) и  $\text{Ar}_3\text{SnH}$  (III) к 1-октену (IV), циклогексену (V) и 1,1-дифенилэтилену (VI) при УФО-облучении (УФО) или в присутствии  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$  (VII). Р-ция I с IV происходит в присутствии VII, но не при УФО. Смесь 20,8 г I, 25 мл петр. эфира, 1,1 г IV и 0,3 г VII нагревают в атмосфере  $\text{N}_2$  (75°, 48 час.), выделяют  $\text{Ar}_3\text{SiC}_8\text{H}_{17}$  (VIII) (здесь и далее при описании в-в указан выход в %, т. пл. в  $^\circ\text{C}$ , в скобках р-ритель): 54, 70—71,5 (сп.). Строение VIII подтверждено встречным синтезом из  $\text{Ar}_3\text{SiCl}$  и  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{MgBr}$ . Присоединение II к IV и V протекает при применении того и другого инициатора. Из 21,4 г II, 1,7 мл IV и 0,3 г VII в 25 мл петр. эфира (75°, 24 часа) получен  $\text{Ar}_3\text{GeC}_8\text{H}_{17}$  (IX), 91, 71—72 (сп.). УФО 45 ммоль II, 6 ммоль IV и 25 мл  $\text{C}_7\text{H}_{16}$  (48 час.) приводит к IX, выход 80% и небольшому кол-ву  $\text{Ar}_3\text{Ge}$  (X), т. пл.  $232\text{--}234^\circ$  (бзл.-сп., 2:1), IX получен также из  $\text{Ar}_3\text{GeCl}$  (XI) и  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Li}$ , 62, 72—73 (сп.). Из 15,2 г II и 1 мл V в 25 мл  $\text{C}_7\text{H}_{16}$  и 0,3 г VII (75°, 48 час.) или при УФО 48 час. получены  $\text{Ar}_3\text{GeC}_6\text{H}_{11}$  (XII), т. пл.  $147\text{--}149,5^\circ$  (из сп.), и немного X. Строение XII доказано встречным синтезом из XI и  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{MgBr}$ . При р-ции II с VI в присутствии VII (нагревание 48 час.) образуется  $\text{Ar}_3\text{GeCH}_2\text{CHAr}_2$  или его изомер, т. пл.  $99\text{--}99,5^\circ$ . Взаимодействие III с IV в присутствии VII (75°, 24 часа), фенилазотрифенилметана (20—25°) или при УФО (25°, 4 дня) приводит в результате перегруппировки к образованию  $\text{Ar}_3\text{Sn}$ , т. пл.  $226,5\text{--}228,5^\circ$  (из хлф.). К реактиву Гриньяра (из 9,7 г  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Br}$ ) прибавляют эфирный р-р 7,2 г  $\text{Ar}_3\text{SnCl}$ , кипятят 2 часа и гидролизуют водой, выделен  $\text{Ar}_3\text{SnC}_8\text{H}_{17}$ , 68, 54,3—55 (сп.). Г. Моцарев

**39714.** Синтез тетра-трет-бутоксигермана. Штипаннич, Хехт (Die Synthese von Tetra-tert.-butoxygerman. Stipanits P., Hecht F., Monatsh. Chem., 1957, 88, № 5, 892—895 (нем.).

Синтезирован (трет- $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$ ) $_4\text{Ge}$  (I) действием  $\text{GeCl}_4$  на р-р трет- $\text{C}_4\text{H}_9\text{ONa}$  в трет- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$  в спец. приборе при тщательном исключении следов влаги, I отгоняют в вакууме в токе  $\text{N}_2$  без предварительного отделения  $\text{NaCl}$ , т. пл. (в запаянном капилляре)  $44^\circ$ .

С. Иоффе

**39715.** О реакционной способности аллильных производных олова. Котон М. М., Киселева Т. М., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 9, 2553—2558

Реакционная способность  $(\text{C}_6\text{H}_5)_n\text{Sn}(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2)_{4-n}$  (Ia—г,  $n = 0, 2, 3, 4$ ), синтезированных р-цией Гриньяра из  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{MgBr}$ , убывает по ряду Ia, Ib, Ic. При нагревании ( $170^\circ$ , 24—48 час.) Ic не изменяется, Ib образует Ig, а Ia разлагается с образованием  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{SnOON}$ ,  $\text{SnO}_2$  и диаллила. В присутствии 0,1% азодинитрила изомасляной к-ты Ia после 108 час. нагревания до  $160^\circ$  образует незначительное кол-во  $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_2\text{SnO}$ . При  $\sim 20^\circ$  Ia разлагается спирт.  $\text{HCl}$  на пропилен (II) и  $\text{SnCl}_4$ , а Ib дает с  $\text{HCl}$  II,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnCl}_2$  и  $\text{SnCl}_4$ . В тех же условиях Ic реагирует на 50%, образуя  $\text{C}_6\text{H}_6$ , II,  $\text{SnCl}_4$ . После 4 час. кипячения в ксилоле с  $\text{J}_2$  Ic переходит в  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnJ}$ , т. пл.  $115\text{--}117^\circ$ . Ia реагирует с  $\text{HCOOH}$

(III) при  $\sim 20^\circ$  с разогреванием, образуя  $(\text{HCOO})\text{Sn}(\text{OH})_3$  (IV). Ib при нагревании с III (3 часа,  $50^\circ$ ) дает  $\text{C}_6\text{H}_6$ , II и IV. Ic реагирует с III лишь при  $90^\circ$ . Ia со спиртом (3 часа,  $130^\circ$ ) образует II и  $\text{SnO}_2$ . Ia—в не полимеризуются в блоках до  $160^\circ$ . Добавка 5% I к стиролу, метилметакрилату и винилацетату оказывает ингибирующее действие (ИД) на их полимеризацию, которое возрастает по ряду Ib, Ic, Ia. ИД Ia связано с его способностью улавливать свободные радикалы, что подтверждено подавлением образования  $\text{CH}_4$  при распаде метилфенилтриазена ( $100^\circ$ , кумол) в присутствии 0,5 мол.% Ia. Ниже перечислены выходы в %, т. кип. в  $^\circ\text{C}/\text{мм}$ ,  $n_D^{20}$  (при  $t^\circ$ ) синтезированных I: а, —,  $87\text{--}88/4$ ,  $1,5324$  ( $32^\circ$ ); б, 48,  $170\text{--}173/5$ ,  $1,6008$  ( $20^\circ$ ); в, 62,5, т. пл.  $73\text{--}74^\circ$ .

Ф. Величко

**39716.** Некоторые реакции триэтилфосфита и диэтилового эфира бензилфосфиновой кислоты. Сёно, Ода (Shono Tatsuya, Oda Ryohei), Kōbō Kagaku Zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 1, 21—24 (японск.).

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  (I) использован для этерификации фенолов. К р-ру  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  (из 1/30 моля Na и спирта) добавляют 1/30 моля фенола и 1/30 моля I, отгоняют спирт, нагревают 3 часа при  $150\text{--}170^\circ$ , обрабатывают эфиром, промывают р-ром щелочи, разгонкой выделяют этиловые эфиры фенолов (даны исходный фенол, выход этилового эфира в %, т. кип. в  $^\circ\text{C}/\text{мм}$  или т. пл. в  $^\circ\text{C}$ ): фенол, 65,1  $54/10$ ;  $n$ -крезол, 87,6,  $71/11,5$ ;  $m$ -крезол, 70,1,  $68/9$ ;  $o$ -крезол, 87,6,  $64,5/9,5$ ;  $n$ -хлорфенол, 75,8,  $87,5/11,2$ ;  $m$ -хлорфенол, 77,8,  $86,5/12$ ;  $o$ -хлорфенол, 70,2,  $91/12,5$ ;  $o$ -метоксифенол, 81,1,  $88/8,5$ ;  $n$ -нитрофенол, 98,3,  $57,5$ ;  $m$ -нитрофенол, 92,8,  $34,5$ ;  $o$ -нитрофенол, 44,7 (в-во очищено через  $o$ - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5$ , т. пл.  $130^\circ$ );  $n$ -оксидифенил, 90,6,  $74$ ;  $o$ -оксидифенил, 90,6,  $34,5$ ;  $\beta$ -нафтол, 90,2,  $33,5$ ;  $\alpha$ -нафтол, 78; пикрат, т. пл.  $118,5^\circ$ . При нагревании триэтилфосфита (II) с  $\text{JN}(\text{CH}_3)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$  при  $150\text{--}160^\circ$  образуется диэтиловый эфир  $\beta$ -цианэтилфосфиновой к-ты (III), выход 73,3%, т. кип.  $121\text{--}122/3$  мм; в тех же условиях при использовании йодметилата  $\beta$ -пиперидинопропионитрила выход III 50%; при р-ции йодметилата метилового эфира  $\beta$ -диэтиламинопропионовой к-ты с II образуется  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}-\text{CH}_3$  (IV), выход 62,5%, т. кип.  $128,5\text{--}129,5/5$  мм. Строение III и IV подтверждено кислотным гидролизом (35%-ная  $\text{HCl}$ ,  $150\text{--}160^\circ$ , 3 часа) до  $(\text{HO})_2\text{P}(\text{O})-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ , выход 88%, т. пл.  $167\text{--}168^\circ$ . В условиях получения III и IV йодметилаты  $\beta$ -пиперидино- $\alpha$ -метилпропионитрила и  $N,N$ -диэтиламиноэтил- $n$ -бутилового эфира не дают аналогичных продуктов р-ции с II, так же как и йодметилат диметиланилина и  $\text{ClN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CH}_2\text{COCH}_3$ . Хлорметилированием полистирола (Jones G. D., Ind. Engng. Chem., 1952, 44, 2686) хлорметилловым эфиром ( $13\text{--}15^\circ$ , 21 час в присутствии  $\text{ZnCl}_2$ ) получен хлорметилполистирол, который реагирует с II ( $150\text{--}160^\circ$ , 25 час.) с образованием полимера (22,61%  $\text{OC}_2\text{H}_5$  и 7,49% P), гидролизующийся при кипячении 3 часа в 35%-ной  $\text{HCl}$  в полимер, содержащий 8,75% P, испытанный в качестве ионообменной смолы. Через смесь  $\text{PCl}_3$  и тетралина (1:2) при  $30\text{--}40^\circ$  продувают 5 час.  $\text{O}_2$  со скоростью 6—8 л/час и получают тетралинофосфиновую к-ту, выход 2,8%, т. пл.  $198\text{--}199^\circ$  (из воды). Аналогично ( $50\text{--}75^\circ$ ) получены фосфиновые к-ты из парафина, жидкого парафина и стеариновой к-ты, цетиловый спирт дал в этих условиях цетиловый эфир фосфорной кислоты.

Л. Яновская

**39717.** Синтез монобензиловых эфиров фосфатидов. Веркаде, СTEGERХУК, ХУФНАГЕЛ, ГИЛКЕНС (Synthesis of monobenzyl esters of phosphatidic acids. Verkade P. E., Stegerhoek L. J.,



Hoefnagel M. A., Gielkens J. W.), Proc. Koninkl. nederl. akad. wet., 1957, B60, № 4, 308—311 (англ.).

$\text{ROR}(\text{O})(\text{OH})(\text{OR}')$  (Ia, б; здесь и далее  $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OOCCH}_3$ ,  $\text{b} \text{ R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OOCCH}_3$ ,  $\text{R}' = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ) получены частичным дебензилированием  $\text{ROR}(\text{O})(\text{OR}')_2$  (IIa, б) (РЖХим, 1956, 54511). II получены нагреванием  $(\text{R}'\text{O})_2\text{POOAg}$  и соответствующих йодгидринов в  $\text{C}_6\text{H}_6$ , выходы 80—90%. Смесь I и NaJ (1:1,1) в 4—8 вес. ч. ацетона кипятят ~ 2 час., осадок Na-соли I растворяют в теплом ацетоне (40—80 ч. по весу) и кипятят несколько часов с амберли-тоном (IR-120 H) (3 г на 1 г Na-соли I), выходы I 70—85%. Гидрогенолизом II с Pt или Pd не удалось получить I. Гидрогенолизом I в диоксане с Pd/C при ~20° получены соответствующие фосфатиды. Получены Ag-соли I из p-ра I в ацетоне и водн. p-ра  $\text{AgNO}_3$  или из Na-соли I (перекрист. из ацетона). В. Гиляров

39718. Синтез смешанных эфиров пиррофосфорной, монопирирофосфорной и дитиопирирофосфорной кислот. Винокурова Г. М., Никоноров К. В., Изв. Казанск. фил. АН СССР. Сер. хим. н., 1957, № 4, 59—67

В поисках новых малотоксичных инсектицидов получены  $(\text{RO})(\text{R}'\text{O})\text{P}(\text{O})\text{OP}(\text{O})(\text{OR}'')(\text{OR}''')$  (I),  $(\text{RO})(\text{R}'\text{O})\text{P}(\text{S})\text{OP}(\text{O})(\text{OR}'')(\text{OR}''')$  (II) и  $(\text{RO})(\text{R}'\text{O})\text{P}(\text{S})\text{OP}(\text{S})(\text{OR}'')(\text{OR}''')$  (III). Ниже перечисляются R, R', R'', R''', выход в %, т. кип. в °C,  $n_D^{20}$ ,  $d_4^{20}$ : для I:  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{CH}_3$  (Ia), 50, 115/0,05, 1,4170, 1,2676;  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$  (Iб), 79,7, 115—116/0,02, 1,4180, 1,2241;  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$  (Iв), 72,6, 112—113/0,02, 1,4160, 1,2579;  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{CH}_3$  (Iг), 79,6, 108—109,8/0,025, 1,4150, 1,3054; для II:  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$  (IIa), 40,5, 114,5/0,3, 1,4495, 1,2194;  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{CH}_3$  (IIб), 15,2, 120—121/1, 1,4490, 1,2439;  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{CH}_3$  (IIв), 32, 117—118/0,7, 1,4470, 1,2181;  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{CH}_3$  (IIг), 11,4, 109—110/0,5, 1,4500, 1,2909;  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3$  (IIд), 24,4, 105—106/0,02, 1,4495, 1,2615; для III:  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{CH}_3$  (IIIa), 52, 115—116/1, 1,4820, 1,2537;  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$  (IIIб), 18,9, 109—111/0,25, 1,4862, 1,2205. Перечисляются полученные полупродукты, выход в %, т. кип. в °C,  $n_D^{20}$ ,  $d_4^{20}$ :  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})(\text{CH}_3\text{O})\text{POCl}$  (IV), 84,3, 50—53/2, 1,4150, 1,2586;  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})(\text{CH}_3\text{O})\text{PSCl}$  (V), 62,8, 54,5/4,5, 1,4740, 1,2487;  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(\text{S})\text{OC}_2\text{H}_5$ , 75, 73,5/10, 1,4525, 1,1481;  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$  (VI), 60,9, 50—52/0,5, 1,4015, 1,1507;  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})(\text{CH}_3\text{O})\text{POOH}$ , 78,5, 115—116/0,03, 1,4115, 1,2472;  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{POOH}$ , 45,91, 113/0,023, 1,4070, 1,3225. Приводятся сравнительные данные инсектицидной активности I—III на амбарном долгоносике и токсичности на белых мышах. Ia получен нагреванием 7 г IV и 27,2 г VI до 113—115° и далее до 125° до прекращения выделения  $\text{CH}_3\text{Cl}$ . Ib получен добавлением по каплям 8,2 г IV к смеси 8 г  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{POOH}$  (VII) и 5,24 г  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$  и дальнейшем размешивании при ~20° 2 часа и 15 мин. при 35°. Iв и Iг получены аналогично. IIa получен из VII и V в присутствии  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ . IIб и IIв получены аналогично. К смеси 3,8 г  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{H}$  и 10,1 г  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$  прибавляют 3,2 г S и нагревают 1—2 часа при 60°, добавляют 14,4 г  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}$  при 35—38°; выделен IIд. IIг и IIб получены аналогично. К 42,2 г V, 17 г  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и 17,7 г воды добавляют (30°) 1,2 г  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$  и перемешивают при 38—40° 14 час.; выделен IIIa. В. Гиляров

39719. Трихлорфосфазосульфитроарилы и продукты их гидролиза. Кирсанов А. В., Фещенко Н. Г., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 10, 2817—2820. Получены  $\text{RN}=\text{PCl}_2$  (Ia—в; здесь и далее а, б, в  $\text{R} = o$ -,  $m$ - и  $p$ - $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2$ ) нагреванием 0,05 моля  $\text{RNH}_2$  с 0,055 моля  $\text{PCl}_5$  (135—170°, 15 мин.), выходы колич. Эвзимоларные кол-ва I и  $\text{HCOOH}$  в  $\text{C}_6\text{H}_6$  (30 мин. до 50° и 24 часа при ~20°) дают  $\text{RNHPOCl}_2$

(IIa—в) (выходы 80—85%), которые с 1 экв  $\text{HCOOH}$  (кипячение 1,5 часа), превращаются в  $\text{RNHPO}(\text{OH})_2$  (IIIa—в) (выходы 91—94%). III с водой омыляются в  $\text{RNHPO}(\text{OH})_2$  (IVa—в) (выходы колич.). Перечисляются т. пл. в °C полученных в-в: Ia, 73—75; б, 82—84; в, 118—119; IIa, 149—151; б, 145—147; в, 143—145; IIIa, 123—125; б, 71—73; в, 145—146; IVa, 188—190; б, 159—161; в, 173—175. При кипячении с водой I распадаются на  $\text{RNH}_2$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и  $\text{HCl}$ . В. Гиляров

39720. Синтез и свойства некоторых смешанных N-замещенных амидов диалкилфосфорных кислот. Алимов П. И., Федорова О. Н., Чепланова И. В., Изв. Казанск. фил. АН СССР. Сер. хим. н., 1957, № 4, 49—57

В поисках новых инсектицидов получены  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{NRR}'$  (I),  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{X})\text{NHCRCOOC}_2\text{H}_5$  (II),  $(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})\text{NR}'\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$  (III) и  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CHRCOOR}'$  (IV). Перечисляются для I R, R', выход в %, т. кип. в °C/мм,  $n_D^{20}$ ,  $d_4^{20}$ :  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{CH}_3$ , 48,5, 55—58/1, 1,4210, 1,0239;  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{CH}_2\text{OCH}_3$ , 44, 80—80,5/1, 1,4260, 1,0599;  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ , 44,2, 109/0,5, 1,4371, 1,0745;  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_7$ , 41,7, 97—98/5, 1,4260, 0,9963;  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ , 61,8, 78/1, 1,4349, 1,0136;  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ , 51, 93—94/2, 1,4286, 0,9891;  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ , 52,8, 109—111/1, 1,5020, 1,1216;  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ , 60, 120—122/1, 1,5030, 1,0992;  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{COOCH}_3$ , 67,8, 86—87/1, 1,4330, 1,1303;  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{COC}_6\text{H}_5$ , —, 125—128/1, 1,5055, 1,1452; для II перечисляются X, R: O, H, 74,135,5/1, 1,4390, 1,1495; S, R, 66, 116/1, 1,4720, 1,1451; O,  $\text{C}_2\text{H}_5$ , 60, 129—130/1, 1,4380, 1,0003; для III перечисляются R, R':  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{CH}_3$ , 34, 112—114/3, 1,4295, 1,1048;  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ , 23,7, 106—107/1, 1,4340, 1,0903;  $\text{изо-C}_3\text{H}_7$ ,  $\text{CH}_3$ , 52,87, 107—108/1, 1,4286, 1,0591;  $\text{изо-C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ , 52,03, 134—135/1,5, 1,4320, 1,0203; для IV перечисляются R, R': H,  $\text{CH}_3$ , 26,9, 124—125/1, 1,4390, 1,1023;  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3$ , 21,21, 121—122/2, 1,4375, 1,0811;  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ , 25,4, 130—131/2, 1,4365, 1,0644. II токсичны (смертельная доза II (X=O, R=H) на белых мышах 5 мг/кг подкожно). I, III и IV в сотни раз менее токсичны. К 0,122 моля Na в 100 мл лигроида (т. кип. 70—120°) за 40 мин. прибавляют 0,1 моля  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{NHC}_2\text{H}_5$  и нагревают ~2 часа. при 60—70°, добавляют 0,1 моля  $\text{ClCH}_2\text{OCH}_3$  и нагревают 2 часа при 60—70°. Аналогично получают другие I, а также III и IV. К p-ру 0,2 моля  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$  в 120 мл бензина добавляют по каплям 0,1 моля  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}$  при ~20° и нагревают 1,5 часа при 50°. Так же получены и другие II. В. Гиляров

39721. Аномальная реакция α-галоидкетонов с эфирами фосфористой кислоты. V. Реакция галоиддиизоводных метилэтилкетона и ацетофенона с триэтилфосфитом. Пудовик А. Н., Биктимирова Л. Г., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 6, 1708—1712

При р-ции α-галоидкетонов с  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{P}$  (I) α-галоидкетоны с галоидом у вторичного атома C реагируют с I по аномальному механизму в значительно большей степени, чем первичные галоидкетоны. Так при р-ции  $\text{CH}_3\text{COCCH}_2\text{Cl}$  (II) с I образуется только  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{OR}$  (III) (R здесь и далее P(O)(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>). Строение III доказано перэтерификацией и озонированием.  $\text{CH}_3\text{COCCH}_2\text{Br}$  (IV) с I дает смесь III и  $\text{CH}_3\text{COCCH}_2\text{R}$  (V), содержащую 90,7% III. α-Хлор и α-бромциклогексанон (VI) с I дает только циклогексендиэтиловый эфир фосфорной к-ты (VII).  $\text{CH}_3\text{CO}-\text{CBr}_2\text{CH}_3$  (VIII) с I дает только  $\text{CH}_3\text{CBr}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{OR}$  (IX).  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCCHCl}_2$  (X),  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCCHCl}_2$  (XI) и  $\text{CH}_3\text{COCCH}_2\text{Cl}$  (XII) дают только  $\text{CHCl}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{OR}$  (XIII),  $\text{CCl}_2=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{OR}$  (XIV) и  $\text{CBr}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{OR}$  (XV) соответственно (выход 80—90%). При р-ции дихлор- и дибромбензальацетона, 3,4-дихлоргексана-2 и 3,4-дихлор-4-метилпентанона с I выделить индивидуальные продукты не удалось. К 26,4 г II при 90—100° добавляют 43,4 г I, выделен III (здесь и далее при ош-

санин в-в перечисляются выход в г, т. кип. в °С/мм,  $n_D^{20}$ ,  $d_4^{20}$ : 35,3, 110—111,5/10, 1,4274, 1,0598. Смесь 49,8 г IV и 58,6 г I в 100 мл эфира нагревают 2,5 часа, выход III 36 г, V 5, 122—125/10, 1,4340, 1,0935. III омыляется водой значительно быстрее, чем V. К 20 г I при 120° добавляют 14,6 г VI, выделено 5,6 г I, 3,1 г  $(C_2H_5O)_2P(O)H$  и 13,4 г VII. С р-ром  $C_2H_5ONa$  VII дает циклогексанон и  $(C_2H_5O)_3PO$ . К 48 г VIII добавляют 36,5 г I при 20—30°; выделен IX, 38%, 147—148/10,5, 1,4655, 1,3481. Из 6,1 г IX в 20 мл  $CCl_4$  и  $Cl_2$  при охлаждении получен  $CH_3CBrClCCl(CH_3)OR$ , 7, 164—165/10, 1,4760, 1,4677. К 55,4 г расплавленного XII добавляют 32,7 г I, выделен XV, 7,1, 145—148/2,5—3, 1,4935, 1,6340. Из 50 г X и 44 г I получено 71 г XIII, 139—140/0,5, 1,5170, 1,2353. Хлорированием XIII получен  $CHCl_2CCl(C_6H_5)OR$ , —, 162—163/1, 1,5149, 1,3487. Из 47,6 г XI и 39 г I получено 53,8 г XIV, 145—146/2, 1,5200, 1,2945. Сообщение IV см. РЖХим, 1958, 18006. В. Гиляров

39722. Расщепление асимметричных фосфорных соединений на оптические антиподы. Грин, Хадсон (The optical resolution of asymmetric phosphoryl compounds. Green M., Hudson R. F., Proc. Chem. Soc., 1957, Nov., 323—324 (англ.)

Действием избытка  $\alpha$ -(2,4,5,7-тетранитро-9-флуоронил)диаминоокси-пропионовой к-ты (I) (РЖХим, 1957, 4340) на 1- $C_{10}H_7OP(O)(OCH_3)CH_3$  получен красный комплекс с т. пл. 111° (из  $C_2H_5COOH$ -пепт. эф. 1:1). После удаления ионизованной формы I при помощи  $NaHCO_3$  получена главная фракция с т. кип. 116—118°/10—3 мм,  $n_D^{20}$  1,5813,  $[\alpha]_D^{20} +44^\circ$  (с 1,5; диоксан). Из 4,2 г 3- $C_{14}H_9P(O)(CH_3)SCH_2C_6H_5$  (II) (где 3- $C_{14}H_9$  = 3-фенантрил) с т. пл. 69° и 5,2 г I в лед.  $CH_3COOH$  получен желтый комплекс, из которого выделено 2 г активного II с т. пл. 67°,  $[\alpha]_D^{20} +17,0^\circ$  (с 3,0; бзл.). Из фильтрата подобной обработкой получено 1,73 г II с т. пл. 69,5°,  $[\alpha]_D^{20} -13,1^\circ$  (с 2,0; бзл.); с 1- $C_{10}H_7P(O)(OCH_3)CH_3$  I не образует комплекса.

С. Иоффе

39723. Синтез смешанных мышьяковоорганических соединений типа  $AgAr'AsX$  и  $AgAr'Ar''As$  через двойные диазониевые соли. Несмеянов А. Н., Реутов О. А., Бундель Ю. Г., Белецкая И. П., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 8, 929—941

Разработан метод синтеза  $Ag(C_6H_5)AsX$  (I) взаимодействием  $C_6H_5AsJ_2$  (II), или смеси  $C_6H_5AsCl_2$  (III) и  $NaJ$  в ацетоне с  $ArN_2Cl \cdot ZnCl_2$  (IV) или  $ArN_2Cl \cdot FeCl_3$  (V). Гидролизом I получены  $(Ar(C_6H_5)_2As)_2O$  (VI), которые окислением превращены в  $Ag(C_6H_5)AsO_2OH$  (VII). Разработан метод синтеза  $AgAr'(C_6H_5)As$  (VIII) взаимодействием  $Ar'(C_6H_5)_2AsCl$  (IX) с IV или V в ацетоне в присутствии порошка Fe. VIII идентифицированы в виде двойных солей: VIII  $\cdot HgCl_2$  (VIIIa). Приведены: Ag в исходном IV, продукт р-ции [X = Cl] или VI] и его выход в %, т. пл. в °С выделенной VII (для тех же значений Ar):  $C_6H_5$ , VI, 54, 178;  $n-BrC_6H_4$ , I, 25, 176;  $n-ClC_6H_4$ , I, 39, 161—162; то же для исходного V:  $n-O_2NC_6H_4$ , I, 40, 173;  $o-O_2NC_6H_4$ , VI, 72, 193,5;  $o-CH_3OCOC_6H_4$ , I, 32, 300 (разл.), и VII ( $Ar = o-HOOC_6H_4$ ), т. пл. 300;  $o-C_2H_5OC_6H_4$ , VI, 64, 182;  $\beta-C_{10}H_7$ , VI, 64, 156—158;  $n-CH_3C_6H_4$ , I, 37, 162. Приведены Ar' в исходном IX, Ag в IV, или V (в скобках), выход в % VIII (для тех же значений Ar и Ar'), т. пл. VIIIa в °С:  $C_6H_5$ ,  $n-ClC_6H_4$ , 64, 177;  $C_6H_5$ ,  $n-BrC_6H_4$ , 81, 172—173;  $C_6H_5$ ,  $n-CH_3C_6H_4$ , 60, т. пл. VIII 48°, т. пл.  $[(C_6H_5)_2(n-CH_3C_6H_4)As]_2 \cdot HgCl_2$  182—183°;  $C_6H_5$ ,  $n-O_2NC_6H_4$  (V), 51, т. пл. VIII 109°;  $C_6H_5$ ,  $o-CH_3OC_6H_4$  (V), 73, 231—232 (разл.), т. пл. VIII 99°;  $n-ClC_6H_4$ ,  $n-CH_3C_6H_4$ , 38, 188—189;  $n-BrC_6H_4$ ,  $n-CH_3C_6H_4$ , 52, 196—197;  $n-CH_3C_6H_4$ ,  $n-O_2NC_6H_4$  (V), 42, 193—194;  $n-CH_3C_6H_4$ ,  $n-CH_3OCOC_6H_4$  (V), 52, 192;  $n-BrC_6H_4$ ,  $o-CH_3OCOC_6H_4$  (V), 79, т. пл.  $C_6H_5(n-BrC_6H_4)$  ( $o-CH_3OCOC_6H_4$ )As(OH)<sub>2</sub> 212—215°.

К 0,025 моля II в 70 мл ацетона при 0° добавлено 0,016 моля IV ( $Ar = C_6H_5$ ). Фильтруют, отгоняют р-ритель и после промывки 60 мл HCl (1:1) и гидролизуют 30 мл 40%-ного KOH выделен VI ( $Ar = C_6H_5$ ). К 0,059 моля V ( $Ar = o-C_2H_5OC_6H_4$ ) и 0,045 моля III в 30 мл ацетона при 0° добавлено за 1,5 часа 0,086 моля NaJ в 40 мл ацетона. После гидролиза и обычной обработки выделен VI ( $Ar = o-C_2H_5OC_6H_4$ ), который окислен 30%-ной  $H_2O_2$  в VII ( $Ar = o-C_2H_5OC_6H_4$ ). К суспензии 0,012 моля IV ( $Ar = n-CH_3C_6H_4$ ) и 0,019 моля IX ( $Ar' = n-ClC_6H_4$ ) при 0° в течение 40—50 мин. добавлено 0,025 г порошка Fe. Фильтруют и отгоняют р-ритель. Остаток после промывки 30 мл HCl (1:1) растворяют в спирте и добавляют по каплям 40%-ный р-р KOH. После отделения  $Fe(OH)_3$  выделен разб. HCl VIII ( $Ar = n-CH_3C_6H_4$ ,  $Ar' = n-ClC_6H_4$ ) в виде вязкого масла, которое в эфирном р-ре с  $HgCl_2$  образует VIIIa. С. Иоффе

39724. Исследования в нафталиновом ряду. XVII.

О светочувствительности ароматических селеносодержащих нитросоединений. 1-нитро-нафталин-5-, 1-нитронафталин-2- и 1-нитронафталин-4-селенистые кислоты. Козлов В. В., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 11, 3011—3015

Синтезированы 1-нитронафтил-5- (I), 1-нитронафтил-2- (II) и 1-нитронафтил-4-селенистые к-ты (III). Диазотированием  $C_{10}H_6NO_2NH_2$  в лед.  $CH_3COOH$  получены  $C_{10}H_6NO_2N_2OOCCH_3$ , превращенные действием  $KSeCN$  в  $C_{10}H_6NO_2N_2SeCN$ , которые окислены в  $C_{10}H_6NO_2SeO_2H$ . I нечувствительна. Градусы светочувствительности для II 0,1, для III 0,4. Диазораствор из 17 г 1-нитро-5-нафтиламина в 300 мл лед.  $CH_3COOH$  медленно приливают к 40 г  $KSeCN$  в 50 мл воды, через 2 часа выливают реакционную массу в 2 л воды. Выход 1-нитро-5-селеноцианнафталена (IV) 92%, т. пл. 76° (разл.; из  $CH_3COOH$ ). Кипячением IV с 20%-ной  $HNO_3$  получена I, выход 80%, т. пл. 145° (из воды). Сливанием 0,1 н. р-ра  $NH_4$ -соли I (V) с 0,1 н. р-рами соответствующих солей получены  $Cu$ ,  $Fe^{2+}$ -соли,  $Fe^{3+}$ -соли,  $Pb$ ,  $Ca$ ,  $Al$ ,  $Zn$ ,  $Ag$ ,  $Ba$  и  $Mg$ -соли I. Обработкой 0,4 н. р-ра V эквимолярным кол-вом хлоргидратов ароматич. аминов получены соли с  $o$ - и  $n$ -анизидином,  $\alpha$ - и  $\beta$ -нафталином (т. пл. 87°) и бензидином (т. пл. 135°). Из 1-нитро-2-нафтиламина получен 1-нитро-2-селеноцианнафталин, выход 95%, т. пл. 156° (из  $CH_3CO_2O$ ), окислением которого получена II с т. пл. 194°. Из 1-нитро-4-нафтиламина получен с выходом 70% 1-нитро-4-селеноцианнафталин, при окислении которого выделена Na-соль III. Сообщение XVI см. РЖХим, 1958, 25137. С. Иоффе

39725. Синтез дифторбензальдегидов по реакции

Сомме. Инукаи, Уэда (Inukai Kan, Ueda Tetsuo), Koré kagaku dzassi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 6, 800—801 (японск.)

0,5 моля дифтортолуола хлорируют при кипячении в присутствии 3,2 г  $PCl_5$ , получены (указано в-во, выход в %, т. кип. в °С/14 мм): 2,3-дифторбензилхлорид (I), 67,2, 63—65; 2,4-дифторбензилхлорид (II), 66,5, 60—62; 2,5-дифторбензилхлорид (III), 69, 62—64. 0,1 моля I—III и 0,1 моля уротропина в 90 мл  $CHCl_3$  кипятят 3 часа, получены аддукты с уротропином (указан исходный продукт, выход аддукта в %, т. пл. в °С): I, 86,8, 185—186; II, 79,9, 189—190; III, 79,8, 184—185. В оптимальных условиях ( $CH_3COOH$ , pH 4, кипячение 2 часа) из аддуктов получены следующие в-ва (указан выход в %, т. кип. в °С/17 мм, т. пл. фенилгидразона в °С): 2,3-дифторбензальдегид, 39,6, 64—65, 115—116; 2,4-дифторбензальдегид, 69,8, 65—66, 91—92; 2,5-дифторбензальдегид, 43, 67—69, 117—118. Л. Яновская

39726. Дифторзамещенный малахитовый зеленый.

Инукаи, Маки (Inukai Kan, Maki Yasuo).



Koré кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 10, 1160—1163 (японск.)

В продолжение работы (РЖХим, 1957, 60650) с целью повысить светопрочность красителей типа малахитового зеленого (МЗ) синтезирован ряд дифторзамещ. МЗ. По сравнению с МЗ  $\lambda_{\text{макс. 1}}$  2,3-(I), 2,4-(II), 2,5-(III), 2,6-(IV) и 2',2''-дифтор-МЗ (V) несколько сдвинут в сторону длинноволновой части спектра,  $\lambda_{\text{макс. 2}}$  I, III и V несколько сдвинут к коротковолновой части,  $\lambda_{\text{макс. 2}}$  II равен  $\lambda_{\text{макс. 2}}$  МЗ, а  $\lambda_{\text{макс. 2}}$  V сдвинут в сторону длинных волн. По сравнению с МЗ I и III очень светопрочны, IV светопрочен, II равен по светопрочности МЗ, а V несветопрочен. К 152 г 2-амино-3-нитротолуола в 150 мл воды при 5° прибавляют насыщ. р-р 70 г NaNO<sub>2</sub> и 300 мл конц. HCl, затем добавляют HBF<sub>4</sub> (из 230 г 47%-ной HF и 76 г H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>), получен 3-нитротолуидиазонийборфторид (VI), т. пл. 118°. К 250 г кипящего м-ксилола добавляют в три приема 125 г VI, кипятят 30 мин., отгоняют с паром 2-фтор-3-нитротолуол (VII), выход 55,5%, т. пл. 18—19°; аналогично получены следующие в-ва (указан выход в %, т. пл. в °C): 2-фтор-4-нитротолуол, 56, 32—33; 2-фтор-5-нитротолуол, 47,1, 40—41; 2-фтор-6-нитротолуол, 41,5, т. кип. 95—97°/11 мм. VII восстанавливают SnCl<sub>2</sub>·HCl в 2-фтор-3-аминотолуол, выход 76,2%, т. кип. 85—87°/13 мм; аналогично получены следующие в-ва (указан выход в %, т. кип. в °C/мм): 2-фтор-4-аминотолуол (VIII), 78,9, 103—105/24; 2-фтор-5-аминотолуол, 74,2, 87—89/12; 2-фтор-6-аминотолуол, 83, 89—91/15. 48 г VIII в 132 мл конц. HCl диазотируют, как при получении VI, диазонийборфторид разлагают и получают 2,4-дифтортолуол (IX), выход 52,3%, т. кип. 112—115°; аналогично получены следующие в-ва (указан выход в %, т. кип. в °C): 2,3-дифтортолуол, 45,6, 117—119; 2,5-дифтортолуол, 49,5, 117—119. 32 г IX хлорируют при нагревании в 2,4-дифторбензальхлорид, добавляют 120 г конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, нагревают до 50° в течение часа, перемешивают при этой т-ре 3 часа, выливают в воду, получают 2,4-дифторбензальдегид, выход 61,5%, т. кип. 65—66°/17 мм; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 215—216°; аналогично получены следующие в-ва (указан выход в %, т. кип. в °C/17 мм, т. пл. в °C 2,4-динитрофенилгидразона): 2,3-дифторбензальдегид, 58, 64—65, 260—261; 2,5-дифторбензальдегид, 63, 67—69, 231—232; 2,6-дифторбензальдегид (X), 60,3, 85—87; семикарбазон, т. пл. 226°. 22,2 г 3-фторанилина, 170 г CH<sub>3</sub>I кипятят 6 час., получен 3-фтордиметиланилин (XI), выход 65,2%, т. кип. 85—86°/19 мм. 14,2 г X, 30,3 г XI, 14 г ZnCl<sub>2</sub> нагревают 4 часа на водяной бане, подщелачивают р-ром соды, после перегонки с паром из остатка получают лейкооснование IV, выход 62%, т. пл. 101—102°, которое переводят в IV; оксалат, т. пл. 135—136°; аналогично получены (указаны в-во, т. пл. в °C лейкооснования и оксалата): I, 95—96, 50—51; II, 98—100, 62—65; III, 136—137, 82—84; V, 107—108, 155—156.

Л. Яновская  
39727. Производные ферроцена. III. Синтез некоторых ацил- и алкилферроценов. Vogel, Рауш, Розенберг (Derivatives of ferrocene. 3. The preparation of some acylferrocenes and alkylferrocenes. Vogel Martin, Rausch Marvin, Rosenberg Harold), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 9, 1016—1018 (англ.)

Взаимодействием ферроцена (I) с комплексами AlCl<sub>3</sub>·RCOCl, где R = CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>, CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>, CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>, CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>, CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>14</sub>, в зависимости от колич. соотношений и порядка прибавления получены соответственно (указан выход в % и т. пл. в °C): 1,1'-диацетил-(II), 74, 127—127,5; 1,1'-дикаприлоил-(III), 65, 54,8—56; 1,1'-дикаприноил-(IV), 41, 68,6—69,8; 1,1'-

дилауроил-(V), 44, 76,6—77,1; 1,1'-дитридеканойл-(VI), 15, 80—80,4; 1,1'-дипальмитоил-(VII), 12, 82,4—83,4; пальмитоилферроцен (VIII), 46,59—59,8. II—VIII восстановлены (II каталитически, остальные по Клемменсену) соответственно до: 1,1'-диэтил-(IX), выход 60%, т. пл. —35°, т. кип. 87—89°/0,15 мм,  $n_D^{25}$  1,5761; 1,1'-диоктил-(X), 58%, —16°, 190—193°/0,15 мм, 1,5214,  $d_4^{25}$  1,0076; 1,1'-дидецил-(XI), 50%, 11,5°, 197—205°/0,04 мм, 1,5142,  $d_4^{25}$  0,9863; 1,1'-дидодецил-(XII), т. пл. 30,6—30,8°; 1,1'-дитридецил-, 32%, т. пл. 38—39°; 1,1'-дигексадецил-, 33%, 41,2—42,4°; гексадецилферроцен, 77%, 55—55,6°. В некоторых опытах по восстановлению V были выделены непредельные в-ва, т. пл. 32,4—33,4° и 37,2—38,8°, которые при каталитич. гидрировании привели к XII. Восстановить III—VIII каталитически не удалось. Отмечено, что IX разлагается при хранении, а X и XI устойчивы к действию света и воздуха. Положение заместителей доказано с помощью ИК-спектров. Прямое алкилирование I осуществлено трет- и *n*-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>ОН в 100%-ной H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (110—115°), а также спиртами и галоалкилами в присутствии AlCl<sub>3</sub>. Получены смеси алкилферроценов, разделить которые не удалось. К 0,9 моля AlCl<sub>3</sub> в 350 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> прибавляют 0,9 моля CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>COCl, а затем 0,35 моля I в 350 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (N<sub>2</sub>, прибавление 2 часа, перемешивание 70 час.), дикетон перекристаллизовывают из CH<sub>3</sub>ОН. Метод типичен для дикетонов. 0,558 моля CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>14</sub>COCl и 0,558 моля AlCl<sub>3</sub> в 200 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> прибавляют (2,5 часа) к 0,558 моля I в 600 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, перемешивают ~ 12 час., кетон перекристаллизовывают из CH<sub>3</sub>ОН. 0,04 моля II в 300 мл CH<sub>3</sub>ОН гидрируют над 1 г 5%-ной Pt/C (3,5 ат, 24 часа). К амальгамированному Zn (из 200 г гранулированного Zn и 15 г HgCl<sub>2</sub>) прибавляют последовательно 100 мл воды, 200 мл конц. HCl, 0,1 моля III и 100 мл C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (кипятят 52 часа, 4 раза прибавляют по 50 мл конц. HCl). Твердые алкилферроцены перекристаллизовывают из ацетона. К 0,192 моля I и 0,30 моля AlCl<sub>3</sub> в 100 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> прибавляют (1,5 часа) 0,2 моля трет-С<sub>5</sub>H<sub>11</sub>ОН в 50 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, перемешивают 18 час. и после разгонки выделяют главную фракцию, выход 5 г, т. кип. 62—64°/0,1 мм,  $n_D^{25}$  1,5683, согласно анализу смесь моно- и дизамещ. продукта. Так же проводят алкилирование с помощью *n*-C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>ОН и *n*-C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>Cl (кипчение несколько дней). Сообщение II см. РЖХим, 1958, 28866.

Н. Волькену  
39728. Некоторые типичные альдегидные реакции присоединения и конденсации формилферроцена. Хаусер, Линден (Some typical aldehyde addition and condensation reactions of formylferrocene. Hauser Charles R., Lindsay Jacques K.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 8, 906—908 (англ.)

Описаны типичные альдегидные р-ции ФСНО (I), где Ф — ферроценил (РЖХим, 1957, 77164). Действием на I CH<sub>3</sub>MgI получен ФСН(ОН)CH<sub>3</sub> (II). При р-ции с NH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и NaCN I превращен в ФСН(CN)N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (III), который при действии CH<sub>3</sub>MgI образует ФСН(CH<sub>3</sub>)N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (IV). Из I и LiCH<sub>2</sub>COOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (V) получена ФСН=CHCOOH (VI). Из I и C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COCH<sub>3</sub> (VII) в присутствии NaOH образуется ФСН=CHCO—C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (VIII). Осуществить конденсацию I и VII в присутствии BF<sub>3</sub> не удалось. I получен окислением ФСН<sub>2</sub>ОН (IX) MnO<sub>2</sub> в CHCl<sub>3</sub> с колич. выходом. Для получения IX подвергают ФН аминометилированию. Выход ФСН<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (X) 50%. X превращают в йодметилат с выходом 95%, который при действии щелочи образует IX с выходом 94%, т. пл. 81—82°. К эфирному р-ру CH<sub>3</sub>MgI (из 0,075 моля CH<sub>3</sub>I и Mg) добавляют 0,05 моля I в 100 мл эфира и кипятят 2 часа, выход II 89%, т. пл. 78—79° (из C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>). К р-ру 0,05 моля NaHSO<sub>4</sub> в 50 мл воды добавляют 0,05 моля I в 30 мл CH<sub>3</sub>ОН и через 5 мин. р-р 0,07 моля NH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

ноил-(VI), 82,4—83,4; —VIII во- Клеммен- выход 60%, 5761; 1,4- м, 1,524, 5°, 197- цил-(XII), 38—39°, цилферро- восстановления, т. пл. 126—128° (из 95%-ного сп.). Алкилирование с помощью йодметилата N,N-диметиламинометилферроцена. Синтез ферроценил-замещенной α-аминокислоты. Хаусер, Линдси (Certain alkylations with the methiodide of N,N-dimethylaminomethylferrocene. Synthesis of an α-amino acid having the ferrocene group. Hauser Charles R., Lindsay Jacques K.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 10, 1246—1247 (англ.)

Взаимодействием йодметилата N,N-диметиламинометилферроцена (I) с NaCH(COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (II) и CH<sub>3</sub>-CONHC(SN)(Na)COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (III) получены после гидролиза и декарбоксилирования первичных продуктов β-ферроценилпропионовая к-та (IV) и β-ферроценилаланин (V) соответственно. Алкилировать NaCH<sub>2</sub>CN с помощью I (1 час, —33°, в жидком NH<sub>3</sub>) не удалось. Получить галоидметилферроцены взаимодействием оксиметилферроцена с SOCl<sub>2</sub>, HCl или PBr<sub>3</sub> не удалось. I получают ранее описанным методом (РЖХим, 1957, 77164). К 0,1 моля II [из 0,1 г-атома Na и 0,1 моля H<sub>2</sub>C(COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> в 120 мл абс. спирта] прибавляют 0,1 моля I (кипение 43 часа), причем получают ферроценилметилмалоновый эфир (VI), выход 34 г, масло. 30 г неочищ. VI гидролизуют (10 мл 95%-ного спирта, 50 мл 30%-ного р-ра КОН, кипение 8 час.) до ферроценилметилмалоновой к-ты (VII), выход 67%, т. пл. 133—134° (разл.). Декарбоксилированием (20 мин., 145—150°), 0,023 моля VII получают IV, выход 84%, т. пл. 116—118° (из n-гексана). Из 0,1 моля III (получен, как II) и 0,1 моля I в спирте (кипение 43 часа) получают α-циано-α-ацетамидо-α-ферроценилпропионовую к-ту (VIII), выход 30 г, т. пл. 172—178° (неочищ.). 20 г VIII гидролизуют и декарбоксилируют в одну стадию (20 г NaOH, 200 мл воды; кипение 20 час.), причем выделяют V, выход 67%, т. пл. 321—333° (разл.); V · H<sub>2</sub>O, т. пл. 321—333° (разл.; из водн. сп.). V · H<sub>2</sub>O переходит в V при 110°.

Н. Волькенуа  
39730. Удобный метод получения меченных тритием карбоновых кислот, представляющих биологический интерес. Буу Хой (A convenient method for labelling biologically interesting carboxylic acids with tritium. Buu-Hoi N. P.), Nature, 1957, 180, № 4582, 385—386 (англ.)

Меченные тритием карбоновые к-ты (МКК) синтезируются восстановительным обессериванием тиофер-карбоновых к-т над скелетным Ni в среде T<sub>2</sub>O действующим р-ра Na<sub>2</sub>O в T<sub>2</sub>O в условиях обычного гидрогенолиза (см. РЖХим. 1955, 37295). Получены МКК: CHT<sub>2</sub>(CHT)<sub>2</sub>CT<sub>2</sub>COOH, CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CT<sub>2</sub>(CHT)<sub>2</sub>CT<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>COOH, CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CT<sub>2</sub>(CHT)<sub>2</sub>CT<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>COOH, CHT<sub>2</sub>(CHT)<sub>2</sub>CT<sub>2</sub>(CHT)<sub>2</sub>COOH. Р-ция может быть приме-

нена для введения Т в спирты, сахара, амины, аминокислоты и др.

И. Цветкова  
39731. Синтез бутилового спирта, содержащего радиоактивный изотоп углерода C<sup>14</sup>. Крюков Ю. Б., Бутюгин В. К., Либеров Л. Г., Степанова Н. Д., Башкиров А. Н., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, № 11, 1404—1406

Через эфирный р-р C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>MgBr при т-ре от —50 до —60° пропускают 10 мин. в вакууме ток C<sup>14</sup>O<sub>2</sub>, смесь перемешивают 2 часа, разлагают образовавшийся C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>C<sup>14</sup>OOMgBr (I) 5%-ным NaOH, смесь фильтруют, р-р упаривают, выход C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>C<sup>14</sup>ONa (II) 96%. К р-ру 4,8 г II в смеси 15 мл C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>COOH и 105 мл абс. эфира прибавляют LiAlH<sub>4</sub> в эфире, перемешивают 3 часа при нагревании, разлагают 20%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, извлекают эфиром C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>C<sup>14</sup>H<sub>2</sub>OH (III), выход 93,5%, радиоактивный выход 94,3%. Метод можно применить для синтеза различных меченых спиртов жирного ряда. При непосредственном восстановлении I LiAlH<sub>4</sub> выход III 50—60%. Описан прибор для синтеза III.

И. Цветкова  
39732. Синтез глутаминовой кислоты, меченой C<sup>14</sup> в радикале. Садикова Н. В., Докл. АН СССР, 1957, 116, № 5, 830—833

Для изучения обмена в организме и путей биосинтеза синтезирована с радиоактивным выходом 30% глутаминовая -C<sup>14</sup> к-та (I) по схеме: CH<sub>3</sub>MgJ + C<sup>14</sup>O<sub>2</sub> → CH<sub>3</sub>C<sup>14</sup>O<sub>2</sub>MgJ → CH<sub>3</sub>C<sup>14</sup>OOH (II) → CH<sub>3</sub>C<sup>14</sup>OOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> → CH<sub>3</sub>C<sup>14</sup>H<sub>2</sub>OH (III) → CH<sub>2</sub> = C<sup>14</sup>H<sub>2</sub>(IV) → BrCH<sub>2</sub>C<sup>14</sup>H<sub>2</sub>OH (или BrC<sup>14</sup>H<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH) → CNCH<sub>2</sub>C<sup>14</sup>H<sub>2</sub>OH (или CNC<sup>14</sup>H<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH) → HOOCCH<sub>2</sub>C<sup>14</sup>H<sub>2</sub>Br (или HOOCCH<sup>14</sup>H<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Br) → C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OOCC<sup>14</sup>H<sub>2</sub>Br (Va) или C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OOCC<sup>14</sup>H<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Br (Vb); Va (или Vb) + (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OOCC<sup>14</sup>H<sub>2</sub>CHNHCOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) → (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OOCC<sup>14</sup>H<sub>2</sub>CHNHCOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) R, где R = C<sup>14</sup>H<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> или CH<sub>2</sub>C<sup>14</sup>H<sub>2</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> → HOOCCH<sup>14</sup>H<sub>2</sub>CHNHCOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (Ia) или HOOCCH<sub>2</sub>C<sup>14</sup>H<sub>2</sub>CHNHCOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (Ib). Смесь Ia и Ib разделяли хроматографированием на бумаге. II получалась в виде Ва-соли титрованием Ва(OH)<sub>2</sub> погонных CH<sub>3</sub>COOH с паром. III превращен в IV каталитич. дегидратацией паров III при 400° над глуховской глиной.

И. Цветкова  
39733. Синтез жирноароматических кетонов, меченных в карбонильной группе. Биллек, Герман (Zur Synthese carbonylmarkierter fettaromatischer Ketone. Billek G., Herrmann E. F.), Monatsh. Chem., 1957, 88, № 5, 735—738 (нем.)

Описаны синтез кетонов RC\*OAr (I) (R = алкил) двумя методами (А, Б) и метод синтеза эфиров RC\*OAr (II) (метод В), меченных C<sup>13</sup> или C<sup>14</sup>. Метод А. К 10 ммоль сухого RC<sup>14</sup>ONa и 50 ммоль ArH при —10° и перемешивании добавляют 11 ммоль свежеперегнанного (COC)<sub>2</sub>, нагревают 1 час при 70°, охлаждают до —10°, быстро вносят 40 ммоль AlCl<sub>3</sub>, после прекращения бурной р-ции нагревают 1 час при 70°, смесь выливают на лед, эфиром извлекают I. Метод Б. К суспензии 10 ммоль RC\*ONa в 2—4 мл сухого CS<sub>2</sub> добавляют 11 ммоль (COCl)<sub>2</sub> и 40 ммоль AlCl<sub>3</sub>, после непродолжительного нагревания р-р охлаждают и приливают р-р 15 ммоль ArOH в 3—8 мл CS<sub>2</sub>. Далее обрабатывают по методу А. Метод В. К 10 ммоль RC\*ONa в 2 мл ксилола и 11 ммоль (COCl)<sub>2</sub> после прекращения выделения газа добавляют 12 ммоль ArOH. Далее обрабатывают по методу Б. Получены I и II (приведены в-во, метод синтеза и выход в %): ацетофенон, А, 85; 4-метилацетофенон, А, 85; пропиофенон, А, 76; бутирофенон, А, 85; 4-оксиацетофенон, Б, 37; 4-оксипропиофенон, Б, 65; пропиогваякон, Б, 70; C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, В, 56; C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, В, 50.

И. Цветкова  
39734. Синтез 3-индолекусной-C<sup>14</sup> кислоты, меченой в бензольном кольце. Робинсон (The synthesis of 3-indoleacetic acid-C<sup>14</sup> labeled in the benzene



ring. Robinson J. R.), Canad. J. Chem., 1957, 35, № 12, 1570—1571 (англ.)

К 76 мг хлоргидрата анилина-[1- $C^{14}$ ] (I- $C^{14}$ ) (500 мкюри) и 121 г в 2 мл 1 М HCl и 15 мл воды прибавляют по каплям при 0° 1,8 мл 1 М NaNO<sub>2</sub>, полученную диазотиевую соль обрабатывают р-ром NaHSO<sub>3</sub> (из 24,4 ммоль NaOH), нагревают 5 час. (~ 100°), добавляют 5 мл конц. HCl и нагревают 12 час., продувая сухим N<sub>2</sub>. Смесь суспендируют в 20 мл конц. HCl + 5 мл 85%-ной H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, добавляют по каплям 1,6 ммоль 2-кетоглutarовой к-ты в 15 мл C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N, кипятят 2 часа, разбавляют водой до 100 мл и экстрагируют 100 мл эфира, экстракт промывают 1%-ным KOH, добавляют 85%-ную H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> до помутнения и осветляют добавлением нескольких капель 5%-ной KOH (pH 4,5—5), р-р разбавляют до 100 мл и снова экстрагируют эфиром, экстракт упаривают, кристаллизуют, после сублимации (80—100°/0,2 мм, 5 час.) получают 3-индолуксусную-[7- $C^{14}$ ] к-ту, выход 69%, т. пл. 169—170°; активность ~ 4 · 10<sup>5</sup> имп/мин/мг (высокая степень радиохим. чистоты).

И. Цветкова

39735. Синтез меченой в цикле 4-аминобензойной-[2,6- $C^{14}$ ] кислоты. Корт, Баркемейер (Die Synthese ringmarkierter 4-Amino-benzoesäure-(2,6- $C^{14}$ ). Korte Friedhelm, Barkemeyer Hans), Chem. Ber., 1957, 90, № 12, 2739—2742 (нем.)

К 38,7 мг ацетона-[1,3- $C^{14}$ ] (уд. активность 1,5 мкюри/ммоль) в 5 мл воды добавляют 490 мг NaOCH=C(NO<sub>2</sub>)-CHO, смешивают с 0,125 мл 25%-ной NaOH, оставляют 3 дня при 5° и 5 дней при 20°, р-р насыщают твердым CO<sub>2</sub>, эфиром извлекают 4-нитрофенол-[2,6- $C^{14}$ ] (I), выход 65%, т. пл. 109—110°. I метилируют CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> до 4-нитроанизола-[2,6- $C^{14}$ ] (II), выход ~ 100%, т. пл. 46—50°. II при обработке конц. NH<sub>3</sub> в баллоне (20 час., 170°) дает 4-нитроанилин-[2,6- $C^{14}$ ] (III), выход 75—81%, т. пл. 138—145°. Хлоргидрат III после диазотирования подвергают р-ции Зандмейера с K[Cu(CN)<sub>2</sub>], получают 4-нитробензонитрил-[2,6- $C^{14}$ ], выход 80%, т. пл. 138—145°. Последний омыляют 2 н. NaOH (75 мин., ~ 100°) до 4-нитробензойной-[2,6- $C^{14}$ ] к-ты (IV), выход 94%, т. пл. 230—235°. IV очищают возгонкой и восстанавливают над Pt/C до 4-аминобензойной-[2,6- $C^{14}$ ] к-ты, выход 90%, т. пл. 185—185,5° (возогнан), уд. активность 1,5 мкюри/ммоль.

И. Цветкова

39736 Д. Действие скелетного никеля на альдегиды, кетоны, простые эфиры и ацетали ряда тиофена. Константинов П. А. Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т орган. химии АН СССР, М., 1957

См. также разделы Промышленный органический синтез и Промышленный синтез красителей и рефераты: Общие вопросы 40712, 40715, 40725. Соединения алифатич. 38654, 40816, 40887; алициклич. 38625, 40797; ароматич. 38626, 38627, 40708—40711, 40714, 40718, 40719, 40729, 40791, 40793, 40710, 40711, 40717, 40805, 40878; гетероциклич. 39035, 40716, 40717, 40721—40723, 40726—40728, 40732, 40806, 40807, 40813; 15963Бх; элементоорганич. 40798, 40799, 40801, 40808

## ПРИРОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА И ИХ СИНТЕТИЧЕСКИЕ АНАЛОГИ

Редакторы Л. Д. Бергельсон, М. М. Ботвиник,  
А. Д. Кузнецов, В. В. Некрасов, И. В. Торгов,  
Л. М. Уткин, В. В. Шпанов

39737. Количественные аспекты реакции восстановления углеводов боргидридом калия. Брагг, Хаф (Quantitative aspects of reductions of carbohydrates

by potassium borohydride. Bragg P. D., Hough L.), J. Chem. Soc., 1957, Oct., 4347—4352 (англ.)

Исследовалась скорость восстановления углеводов KBN<sub>4</sub> в боратном буфере, pH 10,3, при 22°, точность ± 5%. Большинство моно- и дисахаридов полностью восстанавливается за 1—2 часа. Медленнее, за 6 час., восстанавливаются альдозы с заместителями у C<sub>3</sub> и кетозы с заместителями у C<sub>4</sub>, что объясняется стерич. затруднениями при действии боргидрида на карбонильную группу (в ациклич. зигзагообразной конформации). Восстановление лактонов протекает не полностью вследствие происходящего параллельно гидролиза. Всего исследовано 37 в-в. Наблюдающиеся небольшие различия в скорости р-ции для одностепенных в-в объясняются различной степенью устойчивости образуемых ими боратных комплексов. Для подтверждения этого определено влияние добавки бората на величину уд. вращения альдоз, величины pH р-ров пентоз и вычислены константы равновесия для р-ции пентоз с боратом. Полученные данные хорошо согласуются с меньшей скоростью восстановления D-рибозы (4 часа) сравнительно с другими альдозами (~ 30 мин.). Описано получение 2-ацетамидо-2-дезоксисорбита, т. пл. 160°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> -9° (с 1,71; вода) из 2-ацетамидо-2-дезоксид-α-D-глюкозы. Показано, что прежние данные (РЖХим, 1955, 3814) о гидролизе лактозы при ее восстановлении являются ошибочными.

В. Векслер

39738. Получение формазанов сахара нового типа из окисленной йодной кислотой моноацетон-D-глюкозы. Мештер, Моцар (Új típusú cukorformazánok előállításá perjódssavval oxidált monoacetond-glükózból. Mester László. Móczár Elemér), Magyar tud. akad. Kém. tud. oszt. közl., 1957, 8, № 4, 435—437 (венг.)

Из моноацетон-D-глюкозы, окисленной HIO<sub>4</sub>, получали (см. Sowden J. C., J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 5496; 1952, 74, 4377) монофенилгидразон моноацетон-D-триоксиглутардигальдегида (I) и бисфенилгидразон D-ксило-триоксиглутарового дигальдегида (II) (см. Wadarek, Bull. Chem. Soc. Japan, 1941, 16, 40). 17 г I растворили в смеси 120 мл C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N и 180 мл этанола. Охладив смесь до -5°, прибавили р-р C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>Cl (из 6 г анилина). Через 20 мин. смесь вылили на лед; получили 17,5 кристаллов, т. пл. 201° (из сп.). 0,5 г полученного продукта растворили в смеси 5 мл C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N и 5 мл (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O. Через 24 часа р-р отогнали в вакууме до получения густого сиропа; вылили его в воду, получили 0,8 г сырого моноацетон-D-ксило-триоксиглутардигальдегид-N, N'-дифенилформазана (III). Получение III доказывает альдегидную структуру I. В структуре III формазанная группа находится не при C<sub>(1)</sub>, а при C<sub>(5)</sub>, вследствие чего альдегидная группа при C<sub>(1)</sub> сохраняется в виде моноацетонпроизводного. Аналогичным образом получили из II не описанный ранее D-ксило-триоксиглутардигальдегид-бис-(N, N'-дифенилформазан) (IV), выход 38%, т. пл. 181—182°. Получение IV доказывает бисальдегидную структуру II. Меньший выход IV объясняется его способностью разлагаться.

А. Хаусманн

39739. 4-метил-D-глюкуроновая кислота и 4-метил-D-глюкоза. Горин (4-O-methyl-D-glucuronic acid and 4-O-methyl-D-glucose. Gorin P. A. J.), Canad. J. Chem., 1957, 35, № 7, 595—598 (англ.)

Из альдобутироновой к-ты (I), полученной при кислотном гидролизе гемипеллюлозы из Populus tacamahacca, получены 4-метил-D-глюкуроновая к-та (II) и 4-метил-D-глюкоза (III). Окислением I Br<sub>2</sub> в р-ре (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COO)<sub>2</sub>Ca (IV) получена Са-соль 2-(4-метил-D-глюкопирануранозидо)-D-ксилоновой к-ты (V). При действии Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> (VI) на V образуется 2-(4-метил-D-глюкопирануранозидо)-1-глицеротриурановая к-та, которая без выделения гидро-

дизована до II. Действием р-ра HCl в CH<sub>3</sub>OH на II получен метиловый эфир α, β-метил-4-метил-β-глюкопирануриновой к-ты (VII), последний восстанавливали NaBH<sub>4</sub> (VIII) до α, β-метил-4-метил-β-глюкопиранозид (IX), который после гидролиза дал III. Из I и CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> получен метиловый эфир I, восстановлением VIII он превращен в 2-(4-метил-β-глюкопиранозил)-D-ксилит (X), метаноллиз X привел к IX и ксилиту (XI). 500 г щепы *P. tamaritensis*, отмытой от экстрактивных в-в, нагревают с 4 л 2 н. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (65°, 7 дней), нейтрализуют Ba(OH)<sub>2</sub> и BaCO<sub>3</sub>, р-р денонизуют амберлитом IR-120, и смесь сахаров разделяют на колонке с углем. Моносахариды вымывают водой, а I—10%-ным спиртом; кроме того, в этой фракции содержатся ксилобиоза и ксилитриоза; получено 8,9 г I, [α]<sub>D</sub><sup>27</sup> + 88° (с 2,3; вода). 3 г I окисляют 0,90 мл Br<sub>2</sub> в р-ре 3,4 г IV в 60 мл воды (2 дня), после удаления избытка Br<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH и неорганич. ионов нагревают р-р с 4 г СаСО<sub>3</sub> (100°, 14 час.) и выделяют 2,9 г V. К р-ру 1,65 г V в 8 мл воды и 175 мл CH<sub>3</sub>COOH прибавляют 3,7 г VI, через 18 час. 8,2 мл 10%-ного р-ра (COOH)<sub>2</sub> в CH<sub>3</sub>COOH и 300 мл воды, смесь фильтруют и фильтрат пропускают через амберлит IR-120, выпаривают, сироп нагревают, со смесью 90 мл воды в 10 мл CH<sub>3</sub>COOH (100°, 3 часа); гидролизат упаривают и сироп (1,07 г) разделяют на целлюлозе (р-ритель этилацетат-CH<sub>3</sub>COOH-вода, 9:2:1); получают 51% II, [α]<sub>D</sub><sup>27</sup> + 48° (с 1,3; вода). 0,62 г II кипятят 1 час с 10 мл 5%-ного р-ра HCl в CH<sub>3</sub>OH, получают 0,45 г VII. К р-ру 0,22 г VII в 10 мл воды прибавляют р-р 0,10 г VIII в 5 мл воды, через 16 час. р-р пропускают через катионит, упаривают и остаток обрабатывают CH<sub>3</sub>OH для удаления H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, получают IX—сироп, 0,17 г. IX нагревают с 5 мл 1 н. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (100°, 18 час.) и получают 148 мг III, сироп, [α]<sub>D</sub><sup>27</sup> + 61° (с 0,7; вода); фенилозазон III, т. пл. 154—157°, [α]<sub>D</sub><sup>27</sup> + 30—0° (с 0,5; сп.). На 2,55 г I в 200 мл CH<sub>3</sub>OH действуют эфирным р-ром CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, р-р упаривают, сироп растворяют в 100 мл воды и прибавляют 1,5 г VIII в 10 мл воды; через 16 час. получают 2,32 г X, сироп, [α]<sub>D</sub><sup>27</sup> + 86° (с 0,8; 50%-ный сп.). 1,92 г X кипятят 10 час. с 20 мл 50%-ного р-ра HCl в CH<sub>3</sub>OH, гидролизат нейтрализуют Ag<sub>2</sub>O, фильтруют, упаривают до сиропа (1,88 г), его разделяют на целлюлозной колонке, IX вымывают бутанолом и XI—бутанолом, наполовину насыщ. водой; 2,4; 3,5-диметиленовое производное XI, т. пл. 199—200°.

А. Юркевич

**39740. Получение и свойства арил-2-дезоксид-α-D-глюкопиранозидов. Шафизаде, Стейн** (The preparation and properties of aryl 2-deoxy-α-D-glucopyranosides. Shafizadeh F., Stacey M.), J. Chem. Soc., 1957, Nov., 4612—4615 (англ.)

Исходя из 1,3,4,6-тетраацетил-2-дезоксид-α-D-глюкозы (I) получены 2-дезоксид-α-D-арилглюкопиранозиды (AG). Изучение кислотного гидролиза AG подтверждает положение, что в противоположность щел. кислотный гидролиз AG облегчается присутствием в бензольном ядре электроноотталкивающих групп (ср. РИХим, 1956, 17981) 2,2 г I, 2 г фенола, 0,4 г безводн. ZnCl<sub>2</sub> нагревают при сильном перемешивании (70°, 35 мин.), выделяющуюся CH<sub>3</sub>COOH удаляют в вакууме, из бензольной вытяжки получают триацетат фенил-AG (0,9 г). 0,4 г триацетата дезацетилируют по Земплеру, выход фенил-AG 0,21 г. Аналогично получены другие AG. Перечисляются аглюкон, т. пл. в °C и [α]<sub>D</sub> в CH<sub>3</sub>OH триацетата AG, т. пл. в °C и [α]<sub>D</sub> в CH<sub>3</sub>OH AG в °C: н-толил, 209—205, +136,6, 170, +166; п-хлорфенил, 133, +143, 204—205, +158; о-хлорфенил, 84—86, +109, 151—153, +123; н-оксифенил, 154, +159, —; м-оксифенил, 109—110, +126,5, —; н-нитрофенил, 140—141, +170, 173—174, +210; α-нафтил, 85, +140, 157, +53,6; н-аминофенил-AG получен восста-

новлением н-нитрофенил-AG в присутствии скелетного Ni, т. пл. 179° (из CH<sub>3</sub>OH + этилацетат), [α]<sub>D</sub> + 181° (с 0,54; CH<sub>3</sub>OH).

Е. Алексеева

**39741. Взаимодействие 2,3,4,6-тетраацетил-α-D-глюкопиранозилбромидов с меркаптанами. Станек, Малковский, Новак, Петричек** (Reakce 2,3,4,6-tetracetyl-α-D-glucopyranosylbromidu s merkaptany. Staněk Jaroslav, Malkovský Karel, Novák Milan, Petříček Drahomír), Chem. listy, 1957, 51, № 8, 1556—1558 (чешск.)

Изучено влияние реакционной среды на выход бензил-2,3,4,6-тетраацетил-β-D-тиоглюкопиранозид (I) (ср. Schneider W. и др., Ber., 1918, 51, 234) из 2,3,4,6-тетраацетил-α-D-глюкопиранозилбромид (II) и бензилмеркаптана (III) и установлены оптимальные условия. Смесь 50 г II и 15 г III в 250 мл ацетона с 7 г КОН в небольшом кол-ве воды нагревали 15 мин. до кипения, затем маслянистый продукт ацетилювали (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O (40 мл) 15 мин. на водяной бане. Получен I, выход 35,2%, т. пл. 114° (из сп.), [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> — 94,3° (с 3; сп.). Омылением 10 г I 0,1 н. р-ром CH<sub>3</sub>ONa (5 мл) в 40 мл абс. CH<sub>3</sub>OH кипячением 15 мин. был синтезирован маслянистый бензил-β-D-тиоглюкопиранозид, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> — 114,9° (с 7,86; сп.). Аналогично получению I был получен из 42 г II действием 12 г циклогексилмеркаптана циклогексил-2,3,4,6-тетраацетил-β-D-тиоглюкопиранозид (IV), выход 44% (16,9 г), т. пл. 116°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> — 33,3 г, (с 1,5; сп.). Аналогичным омылением получен сиропобразный циклогексил-β-D-тиоглюкопиранозид. IV (10 г) был превращен нагреванием в 100 мл CHCl<sub>3</sub> с 5 г SnCl<sub>4</sub> в течение 5 час. до 70° в циклогексил-2,3,4,6-тетраацетил-α-D-глюкопиранозид, выход 20%, т. пл. 40—41°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> + 126,5° (с 1,36; сп.). Нагреванием 20 г II с 14 г Ag-соли III в соответствующем спирте (100 мл) за 2 часа на водяной бане образуется вместо ожидаемого бензилтиопроизводного соответствующий алкил-2,3,4,6-тетраацетил-β-D-глюкопиранозид (V). Приведенным способом были синтезированы (указаны в-во, выход в % и т. пл. в °C): метил-V, 52, 104; этил-V, 71, 108; изопропил-V, 68, 135; бензил-V, 55, 98—101, [α]<sub>D</sub> — 48,7° (с 2; сп.); циклогексил-V, 66, 121, [α]<sub>D</sub> — 27,3°; н-бутил-V, 61, 123,5, [α]<sub>D</sub> — 20,8° (с 0,2; сп.); геранил-V, 64, 31 [α]<sub>D</sub> — 25,8° (с 2; сп.). J. Kučera

**39742. О синтезе S-β-D-глюкопиранозидов различных производных 2-меркаптобензойной (тиосалициловой) кислоты. Сообщение 6. «Фенолгликозиды». Вагнер** (Über die Synthese von S-β-D-Glucopyranosiden verschiedener Derivate der 2-Mercaptobenzenzoesäure (Thiosalicylsäure). 6. Mitteilung. «Über Phenolglykoside». Wagner Günther), Arch. Pharmazie, 1957, 290/62, № 10, 457—466 (нем.)

Из К-солей тиосалициловой к-ты (I), ее эфиров и амидов и ацетобромглюкозы (II) синтезированы соответствующие тетраацетил-S-β-D-глюкопиранозиды (ТПП), омылением которых с помощью алкогалатов Na получены S-β-D-глюкопиранозиды (ГП). Показано, что образующиеся ГП в водн. р-рах устойчивы к действию минер. к-т. ТПП тиосалициламидов могут быть получены по аналогичному методу из соответствующих дисульфидов и II в щел. среде. Получение ТПП. Р-р эфира или амида I и КОН в воде смешивают с р-ром II в ацетоне, через 15 мин. выпадает ТПП (выдержка 18 час.). Перечислены в-во, выход в %, т. пл. в °C [α]<sub>D</sub>: метиловый эфир ТПП, 90, 136—137,5, —51,6° при 18° (с 5,02; хлф.); этиловый эфир ТПП, 88, 121—122, —57,0° при 20° (с 7,56; хлф.); н-пропиловый эфир ТПП, 85, 96—97,5, —56,2° при 21° (с 5,11; хлф.); амид ТПП, 55—65, 181,5—183, —27,5° при 25° (с 5,17; хлф.); N-метиламид ТПП, 45—55, 156—157, —25,0° при 16° (с 5,24; хлф.). Получение ГП. Омыление ТПП р-ром C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa в абс. спирте, образующийся ГП осаж-



дают прибавлением эфира и бензина. Перечислены в-во, т. пл. в °C,  $[\alpha]_D$ : метиловый эфир ГП (III), 164—165, —128,1° при 22° (с 2,546; вода); этиловый эфир ГП, —, —116,8° при 23° (с 1,285; вода); *n*-пропиловый эфир ГП, 139—142, —113,2° при 25° (с 1,135; вода); амид ГП, —, моногидрат, —72,8° при 22° (с 1,565; вода); *N*-метиламид ГП, 144—146,5 (из абс.  $\text{CH}_3\text{OH}$  при —30°). —66,6° при 23° (с 1,245; вода). Омылением 2,0 г III 50 мл насыщ. водн. р-ра  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  (24 часа, ~20°) получают  $\beta$ -D-глюкопиранозид I, моногидрат, т. пл. 151—153°, затвердение и новое плавление при 198—204° (из воды),  $[\alpha]_D^{25}$  —122,8° (с 1,075; вода). Сообщение 5 см. РЖХим, 1958, 28886.

А. Юркевич

**39743. Изучение аминокгексоз. V. Улучшенный метод получения D-арабинозы окислением D-глюкозамина.** Мацусима, Огава (Studies on amino-hexoses. V. An improved preparation of D-arabinose via oxidation of D-glucosamine. Matsushima Yoshio, Ogawa Masayo, Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, 30, № 6, 671 (англ.))

Применением очистки на ионообменниках улучшен метод получения D-арабинозы (I) посредством окисления D-глюкозамина (II) гипохлоритом натрия (III). В смесь 21,6 г гидрата II, 100 мл воды и 200 г льда при механ. размешивании прилили р-р 4 г NaOH в 20 мл воды и р-р III, содержащий 7,1 г хлора, нейтрализовали до pH 3, упарили и осадили 50%-ным спиртом неорганич. соли. Фильтрат пропустили через амберлит IR-120 и дауекс-2, упарили и получили 45—48% I, т. пл. 153° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ),  $[\alpha]_D$  —104,6° (пост.) (с 3,26; вода). Сообщение IV см. РЖХим, 1958, 21559.

А. Юркевич

**39744. Химия озонгидразонов. Хензеке** (Aus der Chemie der Osonhydrazone. Henseke G., Wiss. Z. E. M. Arndt-Univ. Oreifswald, 1956—1957, 6, № 3-4, 229—237 (нем.); Acta chim. Acad. sci. hung., 1957, 12, № 2, 173—188 (нем.; рез. русск., англ.))

Обзор. Библ. 21 назв.

А. Ю.

**39745. Исследования в области терпенов. Видмарк** (Investigations in the field of terpenes. Widmark Gunnar, Svensk kem. tidskr., 1957, 69, № 4, 175—184 (англ.))

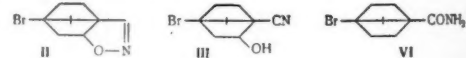
Обзор работ по очистке и сорбциогр. анализу индивидуальных жидких терпенов, автоокислению терпенов и исследованию структуры  $\Delta^3$ -карена.

В. Черкаев

**39746. Строение ангидробромнитрокамфанов. Тамелен, Бреннер** (Structure of the anhydrobromonitrocamphanes. Tamelen Eugene E. van, Brenner Joseph E., J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 14, 3839—3849 (англ.))

Установлено, что ангидробромнитрокамфаны-I и -II, синтезированные ранее обработкой (—)-2-бром-2-нитрокамфана (I) конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Forster M. O., J. Chem. Soc., 1899, 75, 1441), представляют собой соответственно изоксазол (II) и 2-окси-4-бромапокамфанкарбонитрил (III). Р-р 43 г I в 100 мл петр. эфира добавляют при —5° к смеси 50 мл петр. эфира и 300 г  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , перемешивают 30 мин., выливают на лед, осадок промывают разб. водн.  $\text{NH}_3$  и выделяют II, выход 46—60% (неочищ.). Кипячением 10 г II в 30 мл спирта и 5 мл 12 н.  $\text{HCl}$  (к-ты) получают III, выход ~100°, т. пл. 244—245° (из водн. сп.); метансульфонат, т. пл. 244—245°; нитрат III (IIIa), т. пл. 99—100° (из сп.). Окисление III (2,4 г) посредством  $\text{CrO}_3$  (1 г) в лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  приводит к кетону,  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{ONBr}$  (IV), содержащему СО-группу в 5-членном кольце (ИК-спектр), выход 85—95%, т. пл. 237° (из сп.). 120 мг IV восстанавливают  $\text{NaBH}_4$  в эфире-спирте до III, выход 92%. II или III кипятят 1—2 часа с 30%-ным водн. NaOH, с паром отгоняют 2,2-диметил-3-метилениклопентанкарбонитрил (V), выход 40%, т. кип. 81°/16 мм,  $n_D^{25}$  1,4620.

Озонированием V в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  получают  $\text{CH}_2\text{O}$  и продукт, который после восстановления Zn-пылью в воде (кипчение 15 мин.) и кипячения с 25%-ным NaOH дает 2,2-диметилциклопентанон-3-карбоную-1-к-ту, т. пл. 104—105° (очищена возгонкой при 100°/0,3 мм); оксим, т. пл. 195°; семикарбазон, т. пл. 219—220°. При стоянии в среде конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (20°, 3 дня) III переходит в ангидробромнитрокамфан-III (4-бромтрицикленамид) (VI), т. пл. 201—202° (из сп.). Обработка VI  $\text{NO}_2$  в среде  $\text{CHCl}_3$  в присутствии  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , подкисление и последующая этерификация  $\text{CH}_2\text{N}_2$  в эфире приводит к метиловому эфиру 4-бромтрицикленкарбоновой к-ты (VII), т. пл. 69° (возгонка). VII восстанавливают посредством  $\text{LiAlH}_4$  в эфире до соответствующего спирта, выход 87%, т. пл. 160°; 3,5-динитробензоат, т. пл. 124—125° (из водн. сп.). К р-ру 2 г III в 20 мл  $\text{CHCl}_3$  добавляют последовательно 1 г дигидропирана, 4 капли конц.  $\text{HCl}$  и 1 г безводн.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , перемешивают 3 часа при 20°, встряхивают с  $2 \times 10$  мл 30%-ного NaOH и выделяют тетрагидропиранильный эфир III (VIII), выход 89%, т. пл. 120—130° (из гексана). Восстановлением 1,76 г VIII посредством 5 г Na в 75 мл кипящего спирта (2 часа) получают 2-окси-4-аминокамфан, масло, выход 39%; *n*-толуолсульфамид (IX) получают действием  $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$  в  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$  или 20%-ном NaOH, т. пл. 165—166° (из этилацетата). 140 мг IX окисляют  $\text{CrO}_3$  (50 мг) в лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (20°, 1 час) до *n*-толуолсульфамида кетонической к-ты (X-кта), выход 62%, т. пл. 130—133°. 1,5 г амида X (т. пл. 190—194°) восстанавливают  $\text{LiAlH}_4$  (2 г) в тетрагидрофуране (кипчение 2 часа, атмосфера  $\text{N}_2$ ), продукт р-ции обрабатывают  $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SOCl}_2$  (2 г) в 20%-ном NaOH (25 мл); получают IX, выход 85%. 1,076 г III гидрируют с  $\text{PtO}_2$  в спирте (5—11 час.) до 1-аминометил-4-бром-2-оксиапокамфана (XI), выход 980 мг, т. пл. 183—184° (из этилацетата-петр. эф.); *N*-бензойное производное, т. пл. 219—220° (из этилацетата-петр. эф.). 1,5 г III восстанавливают  $\text{LiAlH}_4$  в эфире до XI, выход 95%. 900 мг II гидрируют с  $\text{PtO}_2$  в спирте, содержащем эквимолекулярное кол-во  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (охлаждение, 1 час) до сульфата XI, т. пл. 318° (разл. из водн. сп., содержащего  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). В тех же условиях, но без  $\text{H}_2$ , II не изменяется. 2,03 г II восстанавливают  $\text{LiAlH}_4$  в эфире, продукт р-ции хроматографируют в  $\text{CHCl}_3$  на кремнекислоте. Получают XI, выход 75%, и дигидропроизводное II (XII), выход 25%, т. пл. 185—187°. Обработкой 160 мг II  $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$  в  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$  получают тозиламид, выход 68%, т. пл. 163—165° (из водн. сп.). Тетрагидропиранильный эфир последнего (получают как VIII) при обработке Na в спирте дает IX, выход 80%. 6,5 г 3-метил- $\Delta^2$ -азоксазолина восстано-



навливают  $\text{LiAlH}_4$  в тетрагидрофуране (65°, 30 мин.; 20°, 1 час, атмосфера  $\text{N}_2$ ) до 3-аминобутанола-1 (XIII), выход 2,48 г, т. пл. 73—74°/7 мм. 5 г этилового эфира  $\beta$ -аминомасляной к-ты восстанавливают  $\text{LiAlH}_4$  в эфире (15 мин.) до XIII, выход 52%; *бис*-бензойное производное, т. пл. 112—112,5° (из водн. сп.). Приведены данные об ИК-спектрах II, III, IV и XII.

Л. Бергельсон

**39747. Изучение масла Pinus longifolia (Roxb.). Часть V. Превращения карена-3 под влиянием салициловой кислоты в жидкой фазе.** Вергхесе, Сантхана-Кришнан, Йедданапалли (Studies in oil of Pinus longifolia (Roxb.): Part V—liquid phase transformations of 3-carene with salicylic acid. Verghese James, Santhana Krishnan T.S., Yeddanapalli Lourdu M., J. Scient. and

Industr. Res., 1957, BC16, № 8, B363—B366 (англ.)

При кипячении (140—150°, 49 час.) 1,25 моля карена-3 (I) из масла *Pinus longifolia* (Roxb.) в присутствии 0,215 моля салициловой к-ты происходит расщепление циклопропанового кольца с образованием смеси в-в, выход 85,63%, разделенной разгонкой на 3 фракции: А, выход 1,2%, т. кип. 170—173°,  $n_D^{20}$  1,4750, состоящую из  $\alpha$ -терпинена (II) и силвестрена (III). Б, выход 61%, т. кип. 173—180°,  $n_D^{20}$  1,4755, которая на 50% состоит из II; нитрозат, т. пл. 155°. После удаления II из фракции Б по методу Бекмана и последующего бромирования получен тетрабромид терпинолена (IV терпен), т. пл. 116°. После удаления из фракции Б смеси непредельных в-в обработкой 80%-ной  $H_2SO_4$  окислением остатка хромовой смесью получены терефталевая и изотфалева к-ты, что говорит о присутствии в исходной смеси *n*-(V) и *m*-цимолов (VI). В, выход 9,2%, т. кип. 180—182°,  $n_D^{20}$  1,4825, содержит 50% II и III. Оставшаяся после отгонки этих фракций смесь, выход 23%,  $n_D^{20}$  1,4840, содержит 8,5% IV. В общем при действии на I салициловой к-ты образуется 22,5% II, 23% IV, 2,5% V, 1,5% VI и небольшое кол-во III. При обработке I  $(COOH)_2$  образуется 27,7% II, 7,3% V, 1,2% VI и следы III, общий выход летучих при этом снижается до 68,2%, а IV не образуется вовсе. Предложен механизм процесса. Часть IV см. РЖХим, 1955, 29021.

Г. Сегаль  
39748. Химия природных тропонолов и родственных соединений. Нодзоэ (Chemistry of natural tropolone and allied compounds. Nodzo Tetsuo), Experimentia, 1957, Suppl. № 7, 306—327 (англ.)

Обзор. Библ. 29 назв.  
39749. Конфигурация сantonина. Коккер, Мак-Мерри (The configuration of santonin. Cocker Wesley, McMurtry T. B. H.), Chemistry and Industry, 1956, № 47, 1430 (англ.)

Авторы опровергают приведенные ранее аргументы в пользу  $\beta$ -(H)- и  $\alpha$ -(H)-конфигурации у  $C^{(1)}$  соответственно для сantonина (I) и  $\beta$ -сantonина (РЖХим, 1957, 54487, 1958, 8096). Эти аргументы не учитывают, что конфигурация у  $C^{(1)}$  может зависеть от транс-или цис-конфигурации лактонного кольца. Кроме того, превращение I в третичный спирт не является стереоспецифичной р-цией, как считает Абе. Эпимеры 11-карбоксипроизводного I обладают примерно равной устойчивостью и при их приготвлении с помощью р-ции Клемменсена может образоваться равновесная смесь, из которой выделяется тот стереоизомер, который обладает меньшей растворимостью. Поэтому нельзя говорить о сохранении конфигурации у  $C^{(1)}$  в этих условиях.

Г. Сегаль  
39750. Стереохимия тетрагидроалантолактона. Цудатанаба (Stereochemistry of tetrahydroalantolactone. Tsuda Kyosuke, Tanabe Katsumi), Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1957, 77, № 5, 558—560 (англ.)

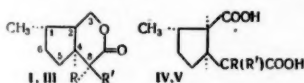
На основании литературных данных предположено, что кольца декалиновой системы в тетрагидроалантолактоне (I) транс-сочленены, а  $CH_3$ -группа у  $C^{(4)}$   $\beta$ -ориентирована. Полученный из I метилловый эфир 4,9-диметил-6-(2'-карбоксиэтил)-декалона-7 (II к-та) при обработке  $NaBH_4$  дает снова I, т. пл. 143—144°, откуда следует, что боковая цепочка у  $C^{(6)}$  в I экваториальна. Восстановление I с  $LiAlH_4$  приводит к 4,9-диметил-6-(2'-оксиметилэтил)-декалолу-7 (III), который легко дегидратируется в присутствии  $n$ - $CH_3C_6H_4SO_3H$  в бензоле, чем доказывается, что OH-группа у  $C^{(7)}$  в III аксиальна, а I является цис-лактоном. При восстановлении II на в *изо- $C_3H_7OH$  получен главным образом 4,9-диметил-6-(2'-карбоксиэтил)-декалол-7 (IV), выход 75%, т. пл. 170° (разл.),  $[\alpha]_D^{25} +66,6^\circ$ , наряду с изомером I (V), т. пл. 108—109°. В кислой среде IV*

дает другой изомер I (VI), т. пл. 74—75°,  $[\alpha]_D^{25} -29,3^\circ$ , который снова переходит в IV при омылении. На основании стереохим. соображений и ИК-спектров предположено, что V и IV имеют транс-лактонный цикл. Приведены кривые ИК-спектров I, V и VI, а также описанного ранее (РЖХим, 1957, 1032) изомера I, т. пл. 71°, который, вероятно, является 11-эпимером I.

Г. Сегаль

39751. Химия муравьев. II. Строение и конфигурация иридолактона (изоиридомирмецина). Кейвилл, Локсли (The chemistry of ants. II. Structure and configuration of iridolactone (isoiridomyrmecin). Cavill G. W. K., Locksley H. D.), Austral. J. Chem., 1957, 10, № 3, 352—358 (англ.)

Иридолактон (I) (см. сообщ. I, РЖХим, 1957, 54480) идентичен изоиридомирмецину и представляет собой лактон  $\alpha$ -(2-оксиметил-3-метилциклопентил)-пропионовый к-ты. I не гидрируется в присутствии Pd/C, но восстанавливается  $LiAlH_4$  до иридиола (II). Окисление I и иридомирмецина (III) щел.  $KMnO_4$  приводит к соответствующим непеталиновым к-там (IV) и (V) (см. РЖХим, 1957, 8245). Под влиянием  $C_2H_5ONa$  в спирте I и III переходят в равновесную смесь, состоящую из ~85% I и ~15% III (состав смеси определен поляриметрически). На основании данных конформационного анализа авторы считают, что  $8-CH_3$ -группа занимает  $\Theta$  положение как в I, так и в III 4,1 и I растворяют в 15 мл 2 н. водн. KOH; при добавлении 12 мл 8 н.  $CH_3COOH$  и охлаждении льдом выпадает оксикислота  $C_{10}H_{18}O_3$  (VI), выход 0,35 г, т. пл. 110—112° (разл.; из водн. сл.). При возгонке (130°/0,1 мм) 40 г VI дают 38 г I. 120 мг I и 170 мг  $LiAlH_4$  кипятят 1 час в эфире, продукт р-ции хроматографируют на  $Al_2O_3$ . Смесь  $C_6H_5CHCl_3$  (1:1) вымывают II, выход 110 мг, т. пл. 76—77° (из  $CCl_4$ ),  $[\alpha]_D^{16} +6,4^\circ$  (с 1,179); бис-*n*-нитробензоат II, т. пл. 99—100° (из петр. эф.); очищают хроматографированием на  $Al_2O_3$ , вымывают  $C_6H_6$ ). 12 мл



IR —  $CH_3$ ,  $R' = H$   
III R —  $H$ ,  $R' = CH_3$   
IV, V R —  $CH_3$ ,  $R' = H$   
(эпимеры)

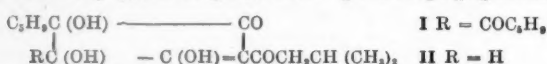
5%-ного водн.  $KMnO_4$  добавляют к р-ру 240 мг I и 0,3 г KOH в 10 мл воды, выдерживают при 20°; после обычной обработки выделяют IV, выход 71 мг (очищают через Ва-соль), т. пл. 81—82° (из петр. эф.),  $[\alpha]_D^{25} +24^\circ$  (с 0,707). При попытках проведения окисления I при 50° и 90—100° большая часть I возвращается. Аналогично (20°, 3 дня) из 150 мг III получают V, выход 60 мг, т. пл. 117—118° (из петр. эф.),  $[\alpha]_D^{25} +14^\circ$  (с 0,593), 500 мг III кипятят 2 часа с  $CH_3ONa$  (из 1 г Na) в  $CH_3OH$ , р-тель отгоняют в вакууме, подкисляют, эфиром извлекают I, т. пл. 56—57° (из петр. эф.),  $[\alpha]_D^{25} -59^\circ$  (с 0,562). Приведены данные об ИК-спектрах I и III,  $[\alpha]_D$  определены в  $CHCl_3$ . Л. Бергельсон

39752. О структуре гумулинона. Альдервейрельдт, Верзеле (On the structure of humulinon. Alderweireldt F., Verzele M.), Bull. Soc. chim. belge, 1957, 66, № 5—6, 391—405 (англ.; рез. франц.)

Гумулинон (I) и оксигумулиновая к-та (II) содержат 5-членный, а не 6-членный цикл, как предполагалось ранее (РЖХим, 1957, 27016, 19383). Строение I, II и их производных подтверждено УФ- и ИК-спектрами, сравнением констант диссоциации и окислением с помощью  $HJO_4$ . Значения  $pK$  для I, лупулона (III), гумулона (IV), изогумулона (V) и гумулиновой к-ты (VI) составляют соответственно 2,8, 6,0, 5,5, 3,4 и 3,2. Окисление II  $HJO_4$  привело к изомасляной к-те и 4-метилпентен-3-карбоновой к-те, выход 32%, т. кип. 100—108°/14 мм; *n*-бромфенацетил эфир, т. пл. 98°. Расщеплением (300°) II с помощью водн. р-ра NaOH



получены кислая (А) и нейтр. (Б) фракции. Из фракции А хроматографированием *n*-бромфенацетилэфирами на силикагеле выделены изовалериановая к-та и  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , а из фракции Б метилгептенон (VII), выход 20%, изопропилметилкетон и изобутилметилкетон, 2,4-динитрофенилгидразоны которых имеют соответственно т. пл. 86, 124 и 94°. Строение VII подтверждено гидрированием над Pt до метилгептанола; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 81°. Отсутствие оптич. активности I вызвано не внутренней компенсацией, а рацемич. природой I. Смесь гумулинонов (РЖХим, 1956, 10173) удается разделить хроматографированием



на силикагеле, пропитанным фосфатомлимоннокислым буфером (рН 5,8) (вымывают изопропиловым эфиром); противоточным распределением разделить смесь не удалось. Однако выделение II проводилось обоими методами. Таким путем были выделены когумулин, I, адгумулин, II, оксикогумулиновая (VIII) и оксиадгумулиновая к-ты, т. пл. 111, 72, 119, 78, 105, 109° соответственно. Гидрированием VIII над  $\text{PdCl}_2$  получена дигидрооксикогумулиновая к-та с т. пл. 119—120°. Приведены кривые УФ-спектров I—VI в кислой и щел. среде и кривые ИК-спектров I, IV и V. Г. Сегаль

39753. Синтез (±)-6β-окси-2α,5,5,9β-тетраметил-транс-декалона-1, рацемата одного из продуктов деградации α-амирина. Зондхеймер, Элад (Synthesis of (±)-6β-hydroxy-2α:5:5:9β-tetramethyl-trans-decal-1-one, the racemate of a degradation product of α-amyrin. Sondheimier Franz, Elad Dov), Proc. Chem. Soc., 1957, Nov., 320 (англ.)

Описано превращение (±)-5β-окси-1,1,10-триметил-Δ<sup>8</sup>-окталона-2 (I) в (±)-6β-окси-2α,5,5,9β-тетраметил-транс-декалон-1 (II), рацемич. форму продукта, полученного ранее (Rüegg и др., Helv. chim. acta, 1950, 33, 889) при деградации α-амирина. Гидрирование I, т. пл. 91—93°, с Pd/C в спирте при 24° приводит к некристаллич. (±)-5 β-окси-1,1,10-триметил-транс-декалону-2, дигидропириновый эфир которого при восстановлении посредством  $\text{LiAlH}_4$ , бензоилировании и омылении в кислой среде дает 6-бензоат (±)-1β,6β-диокси-5,5,9β-триметил-транс-декалина (III), т. пл. 153,5—155°. Окислением III посредством  $\text{CrO}_3$  в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  получают бензоат (IV) (±)-6β-окси-5,5,9β-тетраметил-транс-декалона-1 (IVa), выход 60%, считая на бензоат I, т. пл. 92—93,5°, отличающийся от ранее полученного препарата, которому приписывалась структура IV (РЖХим, 1957, 34508). Омыление IV и последующее ацетилирование приводят к ацетату IVa, т. пл. 95—97°. IVa конденсируют с  $(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$  под влиянием NaH в  $\text{C}_6\text{H}_6$ , полученный этоксалат метилируют  $\text{CH}_3\text{I}$  в кипящем ацетоне в присутствии  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Обработкой продукта р-ции  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  в спирте получают II, т. пл. 114,5—115°; ацетат II, т. пл. 99,5—100,5°. Л. Бергельсон

39754. Терпены. Часть IV. Тейбер (Die Terpene. IV. Teil. Teuber Wolfgang), Riechstoffe und Aromen, 1957, 7, № 3, 71—72; № 4, 97, 98—100 (нем.)

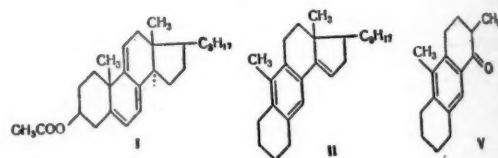
Краткий обзор свойств важнейших дитерпенов и смолных к-т. Приведены данные о нахождении в природе, строении, свойствах и превращениях терпеновых к-т, спиртов, фенолов и углеводов. Часть III см. РЖХим, 1957, 71731. С. Кустова

39755. Терпены. Часть V. Тейбер (Die Terpene. V. Teil. Teuber Wolfgang), Riechstoffe und Aromen, 1957, 7, № 6, 163—164; № 8, 227—228; № 9, 262—263 (нем.)

Приведены константы и дана краткая общая характеристика тритерпенов (скален, амбреин, тритерпены группы α- и β-амирина, лупеола, бетулина и таракастерина) и тритерпеновых сапонинов. Л. Яновская

39756. Антрастероидная перегруппировка. Положение метильной группы в ароматическом кольце и положение сопряженной двойной связи. Бургстальер (A contribution to the anthrasteroid problem. The location of the aromatic C-methyl group and the position of the conjugated double bond. Burgstahler Albert W.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 22, 6047—6050 (англ.)

На примере превращения ацетата  $\Delta^{5,7,9}$  (II)-холестриенола-3β (I) в антрахолестатетраен (II) показано, что в процессе антрастероидной перегруппировки 19-метильная группа перемещается в ароматическое кольцо, а сопряженная двойная связь располагается в вянученном цикле. Это подтверждено, в частности, превращением II в 3,9-диметилантрацен (III). Кипячением 5 г ацетата 7-дегидрохолестерина с 11,5 г  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Hg}$  в смеси  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и спирта (2,2 часа) получают 2 г I, т. пл. 88—90° (из ацетона-этилацетата- $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Перегруппировка 7,5 г I в условиях, описанных ранее (РЖХим, 1956, 71795), приводит к II, выход 1,55 г, т. пл. 114—116°,  $[\alpha]_D -33,7^\circ$  (с 2,7). Обработкой 1,425 г II  $\text{OsO}_4$  в эфире и пиридине (−20°, 22—25°, 4 дня) получают 1,19 г антрахолестатриендиола (IV), т. пл. 149—150°,  $[\alpha]_D +68^\circ$  (с 1,89). Окисление IV р-ром  $\text{HNO}_3$  в водн. ацетоне приводит к антрахолестатриену,



масло; семикарбазон, т. пл. 161—162° (из сп.-этилацетата). При действии на 330 мг IV  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$  в ацетоне и  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (50 мин., 20°) получают 290 мг жидкого продукта. Пиролизом последнего (250—260°/2 мм) с последующим хроматографированием на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  получают 85 мг 4-кето-3,9-диметил-8-октагидроантрацена (V), т. пл. 87—89°,  $[\alpha]_D 0^\circ$ . Восстановление V  $\text{LiAlH}_4$  в эфире (10 мин.) и дегидрирование на Pd/C (310—330°, 30 мин.) приводят после хроматографирования к 23 мг III, т. пл. 84,5—85° (из этилацетата- $\text{CH}_3\text{OH}$ ); пикрат, т. пл. 127,5—128°.  $[\alpha]_D$  определены в  $\text{CHCl}_3$ . Приведены данные об УФ-спектрах всех полученных соединений. А. Камерницкий

39757. О стероидах. XXIX. Выделение 3β-окси-Δ<sup>5</sup>-норхоленовой кислоты и 3β-окси-Δ<sup>5</sup>-холестеновой кислоты-26 из продуктов окисления ацетата 5α,6β-дибромхолестанола-3β хромовым ангидридом. Кучера, Шорм (O stereoidech XXIX. Isolace kyseliny 3β-hydroxy-Δ<sup>5</sup>-nor-cholenové a 3β-hydroxy-Δ<sup>5</sup>-cholesten-kyseliny-(26) z produktů oxydace 3β-acetoxy-5α,6β-dibromcholestanu kysličníkem chromovým. Kučera Jarošík, Šorm František), Chem. listy, 1957, 51, № 7, 1354—1361 (чешск.); Collect. czechosl. chem. commun., 1958, 23, № 1, 116—124 (нем.; рез. русск.)

Из кислых продуктов окисления ацетата 5α,6β-дибромхолестанола-3β (I) выделены 3β-окси-Δ<sup>5</sup>-норхоленовая к-та (II) и 3β-окси-Δ<sup>5</sup>-холестеновая к-та-26 (III). Следовательно, при окислении атакуются не только третичные углеродные атомы, но вторичные и первичные даже в боковой цепи. Строение III подтверждено синтезом. Окисление I проводят по описанной методике (FIAT, Final Report № 996), уменьшив кол-во  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на 25%; к-ты извлекают 10%-ным водн. NaOH, водн. р-р кипятят 3 часа и Na-соли осаждают разбавлением водой. Смесь к-т выделяют подкислением HCl и извлекают этилацетатом и  $\text{C}_6\text{H}_6$ . Неочищ. продукт кипятят с  $\text{CH}_3\text{OH}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  3 часа и полученную смесь

метилловых эфиров анализируют при помощи хроматографии на бумаге. Смесь содержит: 6—7% эфира II, 12—14% эфира III, 26—30% эфира 3β-окси-Δ<sup>5</sup>-холестероидной к-ты, 6—7% эфира 3β-окси-Δ<sup>5</sup>-биснорхолестероидной к-ты и 14—17% эфира 3β-окси-Δ<sup>5</sup>-этиеновой к-ты. Смесь метилловых эфиров разделяют в приборе по Крейгу (50 ступеней) между петр. эфиром-CH<sub>2</sub>ClCH<sub>2</sub>Cl (9:4) и CH<sub>3</sub>OH-H<sub>2</sub>O (6:1). Из фракций №№ 48—63 верхнего слоя получают смесь, из которой после разделения хроматографией на бумаге выделяют метиловый эфир II, т. пл. 141—142°; ацетат, т. пл. 130—131°. Фракции №№ 70—90 вторично подвергают противоточному распределению, а обогащенную фракцию затем хроматографируют на целлюлозе. Выделен метиловый эфир III (IIIa), т. пл. 100—101°; *n*-нитробензоат, т. пл. 230—236°. Ацетат Δ<sup>5</sup>-25-норхолестерон-25-ола-3β при стоянии (3 дня) с KCN в смеси C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, спирта и CH<sub>3</sub>COOH дает 3-ацетат 25-циан-Δ<sup>5</sup>-25-норхолестеридиола-3β, 25%, т. пл. 168—172°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> -24,6° (с 2,5). Кипячение последнего (3 часа) с POCl<sub>3</sub> в C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N приводит к ацетату 25-циан-Δ<sup>5</sup>-24(25)-25-норхолестеридиола-3β, т. пл. 119—120°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> -43,0° (с 2,2). Омылением нитрила путем отгонки воды из р-ра в глицероле с NaOH и дальнейшего 5-часового кипячения получают 3β-окси-Δ<sup>5</sup>-24(25)-холестеридиеновую к-ту-26 (IV), т. пл. 224—231°; метиловый эфир (сольват с 0,5 молекулой CH<sub>3</sub>OH), т. пл. 115—121°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> -32,9° (с 2,9); ацетат метилового эфира (сольват с 0,5 молекулой спирта), т. пл. 138—143°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> -30,3° (с 2,6). Гидрированием IV со скелетным Ni и NaOH в водн. спирте получают III, т. пл. 173—175°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> -30,6° (с 2,6); IIIa т. пл. 102—103°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> -31,3° (с 2,7); ацетат IIIa, т. пл. 99—101°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> -27,9° (с 2,9); *n*-нитробензоат IIIa, т. пл. 230—235°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> +7,0° (с 1,7). [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> определены в CHCl<sub>3</sub>. Приведена кривая ИК-спектра IIIa. Сообщение XXVIII см. РЖХим, 1958, 11432.

Jan Kovář

39758. О фторесенбилизируемом аутоокислении стероидов. Получение стероидных гидроперекисей посредством фототоксичных фотосенсибилизаторов. Шенк, Гольник, Неймюллер (Zur photosensibilisierten Autoxydation der Steroide. Darstellung von Steroid-hydroperoxyden mittels phototoxischer Photosensibilisatoren. Schenck Günther O., Gollnick Klaus, Neumüller O. A.), Liebigs Ann. Chem., 1957, 603, № 1-3, 46—59 (нем.).

Показано, что стероидные соединения с изолированной двойной связью в присутствии фотосенсибилизаторов легко дают гидроперекиси. Рассмотрен механизм каталитич. действия сенсибилизаторов, являющихся переносчиками кислорода. Исследовано влияние на ход окисления ряда сенсибилизаторов и найдено, что лучшее действие оказывает гематопорфирин (I). Из 5 г холестерина (II) и 30 мг I в C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N при облучении ртутной лампой в токе O<sub>2</sub> образуется 5α-гидроперекись II (III), выход 49,2%, т. пл. 142° (разл.); из CH<sub>3</sub>OH-CH<sub>3</sub>COOH, [α]<sub>D</sub><sup>16</sup> +34,8° (с 2,6; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N), разлагающаяся при длительном хранении. Гидрирование III в C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N над скелетным Ni приводит к Δ<sup>6</sup>-холестеридиолу-3β, 5α (IV), выход 59,7%, т. пл. 170—175° (из CH<sub>3</sub>OH), [α]<sub>D</sub><sup>16</sup> -16,5° (с 4,6; хлф.). При хранении IV переходит в модификацию с т. пл. 134—135°. Монобензоат IV, т. пл. 172—174° (из CH<sub>3</sub>OH), [α]<sub>D</sub><sup>16</sup> -25,3° (с 7,1; хлф.). Фотоокисление Δ<sup>5</sup>-холестерона-3 (V) в присутствии тетрагидрохлорфлуоресцина в смеси C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-CH<sub>3</sub>OH при облучении Na-лампой приводит к (канцерогенной) 6β-гидроперекиси V (VI), выход 9,3%, т. пл. 177°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> +37,3° (с 1,4; хлф.). VI, выход 9,3%, образуется также при окислении V в темноте. Выказано предположение о связи канцерогенных стероидных гидроперекисей с раковыми заболеваниями, вызываемыми УФ-облучением. Эргостерин переходит при УФ-облучении в присутствии 1,8-диоксиантрахинона с выходом 33% в

гидроперекись, т. пл. 168—172°. Аналогично получены гидроперекиси из прегненолона, бензоата II, ацетатов стигмастерина, ситостерина, 16-дегидропрегненолона и 7-дегидроандростерона. Приведены данные об УФ-спектрах II, III, V и VI и данные об ИК-спектрах II—VI.

Г. Сегаль

39759. Модифицированные стероидные гормоны.

Часть IV. Производные 6-метилпрегнана. Берн, Эллис, Петров, Стюарт-Уэбб, Вильямсон (Modified steroid hormones. Part IV. 6-methylpregene derivatives. Burn D., Ellis B., Petrov V., Mrs. Stuart-Webb I. A., Williamson D. M.), J. Chem. Soc., 1957, Sept., 4092—4098 (англ.).

С целью изучения биологич. активности 6-метилзамещ. производных прегнана исследовано превращение 25D-Δ<sup>5</sup>-спиростенола-3 (I) в 6-метил-Δ<sup>5,16</sup>-прегнандиенол-3β-он-20 (II) и 6α-метилпрогестерон (III). Показано, что превращение I в II и III можно осуществить либо через 3:5-циклостероиды, либо через соответствующие 5α, 6α-окиси. Для получения II по первому пути I был превращен в *n*-толуолсульфонат I (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N, *n*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>H, 48 час., 20°), т. пл. 164—165°, [α]<sub>D</sub><sup>23</sup> -98° (с 0,415), который при кипячении (16 час.) с CH<sub>3</sub>COOK в водн. ацетоне или метилэтилкетоне дал 3,5-цикло-25D-спиростанол-6β (IV), т. пл. 165—166°, [α]<sub>D</sub><sup>23</sup> -44° (с 0,36). Окислением IV с помощью CrO<sub>3</sub> в C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N (20°, 12 час.) получают 3,5-цикло-25D-спиростанол-6 (V), т. пл. 185°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> -48° (с 0,968), при действии на который CH<sub>3</sub>MgI образуется 3,5-цикло-6ξ-метил-25-спиростанол-6ξ (VI), т. пл. 183—185°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> -52°, и небольшое кол-во изомера VI, т. пл. 175°, [α]<sub>D</sub><sup>21</sup> -130° (с 0,735). Ацетат VI (ацетилирование CH<sub>3</sub>COOH, содержащей 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 20°, 12 час.), т. пл. 213—214°, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> -132° (с 0,283), можно получить также следующим образом: смесь 12,7 г ацетата I, 220 мл диоксана, 5,6 г *N*-бром-ацетамида, 1,5 г HClO<sub>4</sub> и 27 мл воды оставляют на 12 час. при 20° и после обработки получают 3-ацетат 5α-бром-25D-спиростандиола-3β, 6β, т. пл. 223—226°, [α]<sub>D</sub><sup>21</sup> -107° (с 0,288), при окислении которого комплексом CrO<sub>3</sub> в C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N (12 час., 20°) образуется ацетат 5α-бром-25D-спиростанол-3β-она-6 (VII), т. пл. 211—212°, [α]<sub>D</sub><sup>22</sup> -173° (с 0,247). Дебромирование VII (100°, 45 мин.) Zn-пылью в CH<sub>3</sub>COOH приводит к ацетату 5α:25р-спиростанол-3β-она-6, т. пл. 222—224°, [α]<sub>D</sub><sup>22</sup> -93° (с 0,283), при действии на который CH<sub>3</sub>MgI (40°, 4 часа) с последующим ацетилированием (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N, CH<sub>3</sub>COOH) образуется 3-ацетат 6α-метил-5α, 25D-спиростандиола-3β, 6β, т. пл. 238—241°, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> -85° (с 0,354). Последний при дегидратации (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N, SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 0°, 10 мин.) дает ацетат VI, т. пл. 218—220°, [α]<sub>D</sub><sup>24</sup> -129° (с 0,356). При кипячении последнего со смесью *n*-октановой к-ты и *n*-*n*-октанового ангидрида (2 часа) с последующим омылением метанольным р-ром KOH (70°, 30 мин.) получают 6-метил-Δ<sup>5,20</sup>-25D-фуростандиендиол-3β, 26, т. пл. 179°, 184—186°, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> -81° (с 0,403), который ацетилированием (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N, (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O, 100°, 2 часа) с последующим окислением CrO<sub>3</sub> в CH<sub>3</sub>COOH (20°, 1,5 часа) превращают в ацетат II, т. пл. 121—123°, [α]<sub>D</sub><sup>23</sup> -60° (с 0,505). Гидрирование ацетата II в CH<sub>3</sub>OH с 2%-ным Pd/CaCO<sub>3</sub> дает ацетат 6-метил-Δ<sup>5</sup>-прегненол-3β-она-20, т. пл. 150—151°, [α]<sub>D</sub><sup>26</sup> -3° (с 0,557), при гидролизе которого K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в водн. CH<sub>3</sub>OH (1 час, 100°) получают 6-метил-Δ<sup>5</sup>-прегненол-3β-он-20 (VIII), т. пл. 159—160°, [α]<sub>D</sub><sup>26</sup> +10° (с 0,602). При окислении VIII по Оппенгауэру с последующим хроматографированием на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> получено два в-ва: из фракций C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-гексан и C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> выделен III, т. пл. 122—123°, [α]<sub>D</sub><sup>27</sup> +178° (с 1,05), и из фракций C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-эфир (от 9:1 до 3:2) выделен 6α-метил-17α-Δ<sup>4</sup>-прегнандион-3,20, т. пл. 104—105°, [α]<sub>D</sub><sup>24</sup> +36° (с 0,18), строение которого доказано превращением его в III при кипячении (15 мин.) со спирт. р-ром HCl. Для полу-



чения III и его 6-эпимера (IX) по второму пути 5 $\alpha$ , 6 $\alpha$ -эпоксид-5 $\alpha$ -прегнанол-3 $\beta$ -он-20 восстанавливают *изо*-пропилатом Al в *изо*-C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>OH и полученную смесь 20-эпимеров 5 $\alpha$ , 6 $\alpha$ -эпоксид-прегнандиол-3 $\beta$ , 20, т. пл. 205—225°, ацетилювали до диацетатов (X). т. пл. 150—160°. Р-р X в C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> прибавляют к р-ру CH<sub>3</sub>MgI, отгоняют эфир до 76°, кипятят 5 час. и получают смесь 20-эпимеров 6 $\beta$ -метилпрегнантриол-3 $\beta$ -5 $\alpha$ , 20 (XI), т. пл. 230—240°, при окислении которой CrO<sub>3</sub> в CH<sub>3</sub>COOH выделяют 6 $\beta$ -метилпрегнанол-5 $\alpha$ -дион-3,20 (XII), т. пл. 255—256° (разл.), [ $\alpha$ ]<sup>25</sup><sub>D</sub> + 64,5° (с 0,5). Дегидратация XII с SOCl<sub>2</sub> в C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N приводит к IX, т. пл. 169—171°, [ $\alpha$ ]<sup>24</sup><sub>D</sub> + 141° (с 0,95). При кипячении IX с метанольным р-ром КОН (16 час.) или со спирт. р-ром HCl (30 мин.) образуется III. Описано также получение 6 $\alpha$ -метил- $\Delta^4$ ,16-прегнадиендиона-3,20 (XIII). Для этого ацетат II омыляют (4 часа) р-ром КОН в *трет*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH в II, т. пл. 164—166°, [ $\alpha$ ]<sup>25</sup><sub>D</sub> - 42° (с 0,272), который при окислении по Оппенгауэру образуют XIII, т. пл. 179—180°, [ $\alpha$ ]<sup>24</sup><sub>D</sub> + 145° (с 0,138). Р-р I в CHCl<sub>3</sub> оставляют при 0° на 12 час. с эфирным р-ром моноадростандиола-3 $\beta$ , 17-он-3 (XIV), т. пл. 208—209°, [ $\alpha$ ]<sup>26</sup><sub>D</sub> - 136° (с 0,884). При взаимодействии XIV с CH<sub>3</sub>MgI (6 час., 40°) образуется 6 $\beta$ -метил-25D-спироандростандиол-3 $\beta$ , 5 $\alpha$ , т. пл. 217—218°, [ $\alpha$ ]<sup>25</sup><sub>D</sub> - 84° (с 0,346). При нагревании последнего с (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O (185—190°, 18 час.) с последующим окислением CrO<sub>3</sub> в смеси CH<sub>3</sub>COOH и CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2 часа, 20°), гидролизом КОН в *трет*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH (30°, 3 часа), окислением по Оппенгауэру и хроматографированием получен XIII, т. пл. 180—182°, [ $\alpha$ ]<sup>23</sup><sub>D</sub> + 152° (с 0,253; в сп.). Все [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> измерены в CHCl<sub>3</sub>. Приведены ИК-спектры полученных веществ. Часть III см. РЖХим, 1957, 30785. С. Ананченко

### 39760. Модифицированные стероидные гормоны.

Часть V. Производные 6-метиландростана. Акройд, Адамс, Эллис, Петров, Стюарт-Уэбб (Modified steroid hormones. Part V. 6-methylandrosterane derivatives. Ackroyd M., Adams W. J., Mrs. Ellis B., Petrow V., Stuart-Webb I. A., Mrs.), J. Chem. Soc., 1957, Sept., 4099—4105 (англ.)

Описанный ранее метод (см. пред. реф.) превращения 3 $\beta$ -окси- $\Delta^5$ -стероидов в 6-метил-3-кето- $\Delta^4$ -стероиды через соответствующие 5 $\alpha$ ,6 $\alpha$ -оксиды применен для получения 6-метилпроизводных андростендиона, тестостерона и 17 $\alpha$ -метил- и 17 $\alpha$ -этинилтестостерона. Диацетат 5 $\alpha$ ,6 $\alpha$ -эпоксидандростандиола-3 $\beta$ ,17 $\beta$  (I), т. пл. 165°, прибавляют к CH<sub>3</sub>MgI, отгоняют р-ритель до т. кип. 78°, кипятят 3 часа и после ацетилирования (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N, (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O, 1 час, 100°) получают 3,17-диацетат 6 $\beta$ -метиландростантриола-3 $\beta$ ,5 $\alpha$ ,17 $\beta$  (II), т. пл. 176°. Дегидратация II (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N, SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 0°, 5 мин.) приводит к диацетату 6 $\beta$ -метил- $\Delta^4$ -андростендиола-3 $\beta$ ,17 $\beta$ , т. пл. 123—124°, [ $\alpha$ ]<sup>24</sup><sub>D</sub> - 43° (с 0,318), при гидролизе которого с 1 н. КОН в спирте (30 мин., 80°) получается 6 $\beta$ -метил- $\Delta^4$ -андростендиол-3 $\beta$ ,17 $\beta$  (III); гемигидрат, т. пл. 195—200, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> + 28° (с 0,30); дипропионат III, т. пл. 95°, [ $\alpha$ ]<sup>23</sup><sub>D</sub> - 41° (с 0,406). Окисление III с MnO<sub>2</sub> (72 часа, 20°) дает 6 $\beta$ -метил- $\Delta^4$ -андростендиол-17 $\beta$ -он-3 (IV), т. пл. 212—214°, [ $\alpha$ ]<sup>26</sup><sub>D</sub> + 57° (с 0,837); ацетат, т. пл. 155—156°, [ $\alpha$ ]<sup>26</sup><sub>D</sub> + 46° (с 0,312). При кипячении (20 час.) IV с метанольным р-ром КОН образуется 6 $\alpha$ -метил- $\Delta^4$ -андростендиол-17 $\beta$ -он-3 (V), т. пл. 154°, [ $\alpha$ ]<sup>26</sup><sub>D</sub> + 90° (с 0,34); 17-ацетат V, т. пл. 140°, [ $\alpha$ ]<sup>26</sup><sub>D</sub> + 84° (с 0,28). Окислением V комплексом CrO<sub>3</sub> в C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N (20°, 12 час.) получают 6 $\alpha$ -метил- $\Delta^4$ -андростендион-3,17 (VI), т. пл. 167—168°, [ $\alpha$ ]<sup>22</sup><sub>D</sub> + 172° (с 0,344). VI получается также при окислении в аналогичных условиях IV до 6 $\beta$ -метил- $\Delta^4$ -андростендиона-3,17 (VII), т. пл. 212—213°, [ $\alpha$ ]<sup>22</sup><sub>D</sub> + 141° (с 0,356), с последующей эпитермизацией при кипячении (19 час.) с метанольным р-ром КОН. Гидролиз II метанольным р-ром КОН (4 часа, 50—55°) дает

6 $\beta$ -метиландростантриол-3 $\beta$ ,5 $\alpha$ ,17 $\beta$  (VIII), т. пл. 112—115°, окисление которого CrO<sub>3</sub> в CH<sub>3</sub>COOH (2,5 часа, 20°) приводит к 6 $\beta$ -метиландростанол-5 $\alpha$ -диону 3,17 (IX), т. пл. 226—227°, [ $\alpha$ ]<sup>24</sup><sub>D</sub> + 68° (с 0,324). Дегидратация IX как с помощью HCl в CHCl<sub>3</sub> (1 час, 0°), так и с помощью *трет*-бутилата Al сопровождается инверсией при C<sub>6</sub> и приводит к VI. Дегидратация IX с SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> в C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N (0°, 5 мин.) дает VII. Р-р 17 $\alpha$ -метил- $\Delta^5$ -андростендиола-3 $\beta$ ,17 $\beta$  в эфире и CHCl<sub>3</sub> обрабатывают при -10° эфирным р-ром моноадростандиола-3 $\beta$ ,17 $\beta$  (X), т. пл. 169—171°, при 0° на 3 часа и после ацетилирования (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N, (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O, 20°, 12 час.) получают 3-ацетат 5 $\alpha$ ,6 $\alpha$ -эпоксид-17 $\alpha$ -метиландростандиола-3 $\beta$ ,17 $\beta$  (XI), т. пл. 167—169°. При взаимодействии X с CH<sub>3</sub>MgI в вышеописанных условиях образуется 6 $\beta$ ,17 $\alpha$ -диметиландростантриол-3 $\beta$ ,5 $\alpha$ ,17 $\beta$  (XII), т. пл. 212—215° или 229°, [ $\alpha$ ]<sup>24</sup><sub>D</sub> - 37° (с 0,313; в сп.); 3-ацетат XII, т. пл. 156—157°, [ $\alpha$ ]<sup>25</sup><sub>D</sub> - 51° (с 0,5); гемигидрат 3-ацетата XII, т. пл. 99—110°. При окислении XII K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> в CH<sub>3</sub>COOH (17 час., 20°) образуется 6 $\beta$ ,17 $\beta$ -диметиландростандиол-5 $\alpha$ ,17 $\beta$ -он-3 (XIII), т. пл. 255°, [ $\alpha$ ]<sup>22</sup><sub>D</sub> - 29° (с 0,291). Как при кипячении (35 мин.) XII со спирт. р-ром HCl, так и при кипячении (1 час) XII в р-ре толуола с *трет*-бутилатом Al получается 6 $\alpha$ ,17 $\alpha$ -диметил- $\Delta^4$ -андростендиол-17 $\beta$ -он-3 (XIV), т. пл. 134—135°, [ $\alpha$ ]<sup>22</sup><sub>D</sub> + 49° (с 0,42; в сп.). При очистке через семикарбазон XII переходит в XIII. Из 3-ацетата 17 $\alpha$ -этинил- $\Delta^5$ -андростендиола-3 $\beta$ ,17 $\beta$  окислением надфталеовой к-ты получают смесь, из которой выделяют 3 ацетата 5 $\alpha$ ,6 $\alpha$ -эпоксид-17 $\alpha$ -этиниландростандиола-3 $\beta$ ,17 $\beta$  (XV), т. пл. 235—237°, [ $\alpha$ ]<sup>20</sup><sub>D</sub> - 108° (с 1,37), и его 5 $\beta$ ,6 $\beta$ -изомер, т. пл. 190°, [ $\alpha$ ]<sup>20</sup><sub>D</sub> - 61° (с 1,2). При действии CH<sub>3</sub>MgI на XIV в вышеописанных условиях образуется 17 $\alpha$ -этинил-6 $\beta$ -метиландростантриол-3 $\beta$ ,5 $\alpha$ ,17 $\beta$  (XVI), т. пл. 145—150°, а после нагревания (100°, несколько часов) 193—195°, [ $\alpha$ ]<sup>20</sup><sub>D</sub> - 47° (с 0,7; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N); 3-ацетат XV, т. пл. 130°, [ $\alpha$ ]<sup>20</sup><sub>D</sub> - 59° (с 1,13). При окислении XV комплексом CrO<sub>3</sub> в C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N получают 17 $\alpha$ -этинил-6 $\beta$ -метиландростандиол-5 $\alpha$ ,17 $\beta$ -он-3 (XVII), т. пл. 243—244°, [ $\alpha$ ]<sup>19</sup><sub>D</sub> - 42° (с 1,14). При окислении XV по Оппенгауэру образуется 6 $\beta$ -метилэтинилтестостерон (XVIII), т. пл. 223—225°, [ $\alpha$ ]<sup>20</sup><sub>D</sub> - 22° (с 0,8). При кипячении (5 час.) XVI со спирт. р-ром КОН или со спирт. р-ром HCl (30 мин.) получается 6-эпимер XVII, т. пл. 195—197°, [ $\alpha$ ]<sup>22</sup><sub>D</sub> + 35° (с 0,87). При обработке как XVI, так и XVII пиридином и SOCl<sub>2</sub> образуется сульфит, т. пл. 200—202°, [ $\alpha$ ]<sup>22</sup><sub>D</sub> - 48° (с 0,82). Все [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> измерены в CHCl<sub>3</sub>. С. Ананченко

### 39761. Модифицированные стероидные гормоны.

Часть VI. Другие производные 6-метиландростана. Гренвилл, Пател, Петров, Стюарт-Уэбб (Further 6-methylandrosterane derivatives. Grenville V., Miss. Patel D. K., Petrow V., Stuart-Webb I. A., Mrs. Williamson D. M.), J. Chem. Soc., 1957, Sept., 4105—4111 (англ.)

n-Толуолсульфонат  $\Delta^5$ -андростендиол-3 $\beta$ -она-17 превращают в 6 $\beta$ -ацетат 3,5-циклоандростанол-6 $\beta$ -он-17, который (3,4 г) восстанавливают 500 мг NaBH<sub>4</sub> в 100 мл CH<sub>3</sub>OH (0°, 2 часа) и после ацетилирования получают диацетат 3,5-циклоандростандиола-6 $\beta$ ,17 $\beta$  (I), т. пл. 127—129°, [ $\alpha$ ]<sup>22</sup><sub>D</sub> + 36° (с 1,03). Окисление I р-ром CrO<sub>3</sub> в CH<sub>3</sub>COOH (20°, 20 час.) дает ацетат 3,5-циклоандростанол-17 $\beta$ -она-6 (II), т. пл. 114—116°. При действии на II CH<sub>3</sub>MgI с последующим ацетилированием образуется 17-ацетат 6 $\beta$ -метил-3,5-циклоандростандиол-6,17 $\beta$  (III), т. пл. 114—116°, [ $\alpha$ ]<sup>23</sup><sub>D</sub> + 25° (с 0,94). Р-р 2,8 г III в 50 мл CH<sub>3</sub>COOH и 1 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> оставляют на 18 час. при 20° и получают ацетат 6-метил- $\Delta^5$ -андростендиол-3 $\beta$ ,17 $\beta$ , т. пл. 125—127°, [ $\alpha$ ]<sup>23</sup><sub>D</sub> - 82° (с 1,02), гидролиз которого метанольным р-ром NaOH (100°, 15 мин.) приводит к 6-метил- $\Delta^5$ -андростендиолу-3 $\beta$ ,17 $\beta$  (IV), т. пл. 204—206°, [ $\alpha$ ]<sup>27</sup><sub>D</sub> - 65° (с 1,03). При окислении IV

пл. 112—113° (с 0,866). Найдено, что при р-ции I с  $\text{CH}_3\text{MgI}$  с последующим ацетилированием образуется ацетат  $\Delta^5$ -3-йодандростенол-17 $\beta$  (VI), т. пл. 148—150°,  $[\alpha]_D^{25} -30^\circ$  (с 0,964). Строение VI доказано превращением при кипячении (1 час) с  $\text{CH}_3\text{COOAg}$  в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и  $\text{CH}_3\text{COOK}$  в диацетат  $\Delta^5$ -андростендиол-3 $\beta$ ,17 $\beta$  (VII), т. пл. 152—154°. При восстановлении VI Zn в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (100°, 1 час) получается ацетат  $\Delta^5$ -андростенола-17 $\beta$ , т. пл. 132—135°,  $[\alpha]_D^{25} -89^\circ$  (с 0,896). Смесь 18,75 г VII, 250 мл диоксана, 10 г N-бромацетамида, 30 мл воды и 3,5 мл 70%-ного р-ра  $\text{HClO}_4$  перемешивают 30 мин. при 20° и получают 22,1 г 3,17-диацетата 5 $\alpha$ -бромандростантриола-3 $\beta$ ,6 $\beta$ ,17 $\beta$  (VIII), т. пл. 159°,  $[\alpha]_D^{25} -58^\circ$  (с 0,442), при окислении 10 г VIII комплексом  $\text{CrO}_3$  в  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  образуется 7,2 г продукта, т. пл. 190—191°, при дегидробромировании которого Zn в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (1 час, 100°) получается диацетат андростандиол-3 $\beta$ ,17 $\beta$ -она-6 (IX), т. пл. 177—179°,  $[\alpha]_D^{25} -42^\circ$  (с 0,584). При действии на IX  $\text{CH}_3\text{MgI}$  с последующим гидролизом метанольным р-ром KOH (1 час, 70°) образуется 6 $\alpha$ -метиландростантриол-3 $\beta$ ,6 $\beta$ ,17 $\beta$  (X), т. пл. 242—246°,  $[\alpha]_D^{25} -73^\circ$  (с 0,396). Из 3-ацетата, 17-бензоата 5 $\alpha$ -бромандростантриола-3 $\beta$ ,6 $\beta$ ,17 $\beta$ , т. пл. 166—167°,  $[\alpha]_D^{25} -3^\circ$  (с 0,362), получают 3-ацетат, 17-бензоат 5 $\alpha$ -бромандростандиол-3 $\beta$ ,17 $\beta$ -она-6, т. пл. 159—160°,  $[\alpha]_D^{25} -9^\circ$  (с 0,310), при дегидробромировании которого образуется 3-ацетат, 17-бензоат андростандиол-3 $\beta$ ,17 $\beta$ -она-6, т. пл. 187—188°,  $[\alpha]_D^{25} +10^\circ$  (с 0,414). При действии на последний  $\text{CH}_3\text{MgI}$  с последующим гидролизом образуется X. При окислении X комплексом  $\text{CrO}_3$  в  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  образуется 6 $\alpha$ -метиландростанол-6 $\beta$ -дион-3,17, т. пл. 189—191°,  $[\alpha]_D^{25} +84^\circ$  (с 0,498), при нагревании которого (75 мин., 55—60°) с 100%-ной  $\text{HCOOH}$  получается V. Получить 6 $\alpha$ ,17 $\alpha$ -диметилтестостерон (XI) этим методом не удалось. Так, при действии на ацетат  $\Delta^5$ -андростенол-3 $\beta$ -он-17 N-бромацетамида в условиях, описанных для получения VIII, образуется ацетат 5 $\alpha$ -бромандростандиол-3 $\beta$ ,6 $\beta$ -он-17, т. пл. 173—175° (разл.),  $[\alpha]_D^{25} 0^\circ$  (с 0,764), который окислением комплексом  $\text{CrO}_3$  в  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  до ацетата 5 $\alpha$ -бромандростанол-3 $\beta$ -диола-6,17, т. пл. 178—180°,  $[\alpha]_D^{25} -116^\circ$  (с 1,02), с последующим дегидробромированием Zn в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (20 мин., 100°) был превращен в ацетат андростанол-3 $\beta$ -дион-6,17 (XII), т. пл. 214—218°,  $[\alpha]_D^{25} +59^\circ$  (с 0,250). При действии на XII  $\text{CH}_3\text{MgI}$  получается 6 $\alpha$ ,17 $\alpha$ -диметиландростантриол-3 $\beta$ ,6 $\beta$ ,17 $\beta$ ; гемигидрат, т. пл. 220—223°,  $[\alpha]_D^{25} -14^\circ$  (с 0,212). При окислении последнего комплексом  $\text{CrO}_3$  в  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  образуется 6 $\alpha$ ,17 $\alpha$ -диметиландростандиол-6 $\beta$ ,17 $\beta$ -он-3 (XIII), т. пл. 226—228°,  $[\alpha]_D^{25} -20^\circ$  (с 0,236). Однако дегидратировать XIII в XI не удалось ни через семикарбазон с последующей регенерацией кетона, ни с помощью  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  в  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  при 0°. Получить XI удалось через 6 $\beta$ -окси-3,5-циклоандростановые производные. При кипячении (1 час) III с метанольным р-ром KOH получается 6 $\xi$ -метил-3,5-циклоандростендиол-6 $\xi$ ,17 $\beta$ , т. пл. 94° и 133—134°,  $[\alpha]_D^{25} +24^\circ$  (с 0,468), при окислении которого  $\text{CrO}_3$  в  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  образуется 6 $\xi$ -метил-3,5-циклоандростанол-6 $\xi$ -он-17, т. пл. 110—112°,  $[\alpha]_D^{25} +107^\circ$  (с 0,452). При обработке последнего смесью  $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{H}_2\text{SO}_4$  (18 час., 20°) получается ацетат  $\Delta^5$ -6-метиландростенол-3 $\beta$ -он-17 (XIV), т. пл. 149—151°,  $[\alpha]_D^{25} -20^\circ$  (с 0,55). Действие  $\text{CH}_3\text{MgI}$  на XIV приводит к 6,17 $\alpha$ -диметил- $\Delta^5$ -андростендиолу-3 $\beta$ ,17 $\beta$  (XV), т. пл. 196—198°,  $[\alpha]_D^{25} -96^\circ$  (с 0,472); 3-ацетат XV, т. пл. 159—161°,  $[\alpha]_D^{25} -95^\circ$  (с 0,472). При окислении XV по Оппенгауэру образуется XI, т. пл. 134—136°. При окислении  $\text{CrO}_3$  ацетата 3,5-циклоандростанол-3 $\beta$ -она-17, 3,5-циклоандростанол-6 $\beta$ -она-17 или 6 $\beta$ -метокси-3,5-циклоандростанона-17 получается 3,5-циклоандростандион-6,17, при обработке которого  $\text{CH}_3\text{MgI}$  образуется смесь,

из которой не удалось выделить 3-ацетат XV. Описано также получение 17 $\alpha$ -этинил-6 $\alpha$ -метил- $\Delta^4$ -андростенол-17 $\beta$ -она-3 (XVI) через соответствующие 3,5-циклостероиды. Окисление 17 $\alpha$ -этинил-3,5-циклоандростандиола-6 $\beta$ ,17 $\beta$   $\text{CrO}_3$  в  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  дает 17 $\alpha$ -этинил-3,5-циклоандростанол-17 $\beta$ -он-6, т. пл. 215—216°,  $[\alpha]_D^{25} -12^\circ$  (с 0,771), при действии на который  $\text{CH}_3\text{MgI}$  получают 17 $\alpha$ -этинил-6 $\xi$ -метил-3,5-циклоандростандиол-6 $\xi$ ,17 $\beta$  (XVII), т. пл. 85—89°,  $[\alpha]_D^{25} 0^\circ$  (с 0,370). Обработка XVII смесью  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при 20° приводит к 3-ацетату 17 $\alpha$ -этинил- $\Delta^5$ -6-метиландростендиола-3 $\beta$ ,17 $\beta$ , т. пл. 169—170°,  $[\alpha]_D^{25} -112^\circ$  (с 0,67), при кипячении которого (1 час) с  $\text{K}_2\text{CO}_3$  в воде получают 17 $\alpha$ -этинил- $\Delta^5$ -6-метиландростендиол-3 $\beta$ ,17 $\beta$  (XVIII), т. пл. 213—215°,  $[\alpha]_D^{25} -116^\circ$  (с 0,482). При окислении XVIII по Оппенгауэру образуется XVI, т. пл. 195—197°. Показано, что 17-бензоат 3-*n*-толуолсульфоната  $\Delta^5$ -андростендиола-3 $\beta$ ,17 $\beta$ , т. пл. 155—156°, не дает соответствующего 3,5-циклостероида. Однако при восстановлении 6-ацетата 3,5-циклоандростанол-6 $\beta$ -она-17 $\beta$   $\text{NaBH}_4$  с последующим бензоилированием получается 6-ацетат, 17-бензоат 3,5-циклоандростандиол-6 $\beta$ ,17 $\beta$ , т. пл. 98—100°.

С. Анянченко

### 39762. Модифицированные стероидные гормоны.

Часть VII. Превращение 3-кето- $\Delta^4$ -стероидов в их 6-метилгомологи. Кули, Эллис, Керк, Петров (Modified steroid hormones. Part VII. The conversion of 3-oxo- $\Delta^4$ -steroids into their 6-methyl homologues. Cooley G., Ellis B., Kirk D. N., Petrow V.), J. Chem. Soc., 1957, Sept., 4112—4116 (англ.)

Описан новый метод синтеза из 3-кето- $\Delta^4$ -производных соответствующих 6-метил-3-кето- $\Delta^4$ -стероидов, заключающийся в превращении 3,3-этилендиокси- $\Delta^5$ -стероидов в соответствующие 5 $\alpha$ ,6 $\alpha$ -окиси. При действии на последние  $\text{CH}_3\text{MgI}$  образуются 3,3-этилендиокси-5 $\alpha$ -окси-6 $\beta$ -метилстероиды, декетализация которых с последующей дегидратацией приводит к соответствующим 6-метил-3-кето- $\Delta^4$ -стероидам. При обработке (4 дня, 0°) р-ра 15 г 3,3-этилендиокси- $\Delta^5$ -холестенона-3 в 140 мл  $\text{CHCl}_3$  р-ром 10 г моноадфталевой к-ты в 140 мл эфира образуется смесь, из которой выделили 5 $\alpha$ ,6 $\alpha$ -эпокси-3,3-этилендиоксихолестан (I), т. пл. 118—120°,  $[\alpha]_D^{25} -33^\circ$  (с 0,87), и 5,6-эпимер I, т. пл. 126—127°,  $[\alpha]_D^{25} +9^\circ$  (с 0,9). При действии  $\text{CH}_3\text{MgI}$  на I (5 час., 20°) образуется 3,3-этилендиокси-6 $\beta$ -метилхолестанол-5 $\alpha$  (II), т. пл. 86—87°,  $[\alpha]_D^{25} -5^\circ$  (с 0,83). При кратковременном нагревании II в  $\text{CH}_3\text{OH}$  получается 6 $\beta$ -метилхолестанол-5 $\alpha$ -он-3, т. пл. 228—229° (разл.),  $[\alpha]_D^{25} +19^\circ$  (с 0,51; диоксан). Аналогично из 3-этилендиокси-тестостерона в условиях, описанных выше, образуется смесь 5 $\alpha$ ,6 $\alpha$ -эпокси-3,3-этилендиоксиандростанола-17 $\beta$  (III), т. пл. 201—203°,  $[\alpha]_D^{25} -68,5^\circ$  (с 0,54), и 5,6-эпимера, т. пл. 206—208°,  $[\alpha]_D^{25} -14^\circ$  (с 0,65;  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ). При действии  $\text{CH}_3\text{MgI}$  на III образуется 3,3-этилендиокси-6 $\beta$ -метиландростандиол-5 $\alpha$ ,17 $\beta$  (IV), т. пл. 103°,  $[\alpha]_D^{25} -28^\circ$  (с 0,72), 17 $\beta$ -ацетат IV, т. пл. 169—170°,  $[\alpha]_D^{25} -30^\circ$  (с 0,99). Р-р 1 г IV в 15 мл 98%-ной  $\text{CH}_3\text{COOH}$  нагревают 40 мин. при 100° и после ацетилирования получают 17-ацетат 6 $\beta$ -метиландростандиол-5 $\alpha$ ,17 $\beta$ -она-3, т. пл. 216—217°,  $[\alpha]_D^{25} -11^\circ$  (с 0,37), при действии на который  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  в  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  (—10°, 10 мин.) образуется ацетат 6 $\beta$ -метилтестостерона, т. пл. 157—158°,  $[\alpha]_D^{25} +49^\circ$  (с 0,65). Смесь 13 г ацетата 17 $\alpha$ -метилтестостерона, 300 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$ , 20 мл этиленгликоля и 300 мг  $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$  кипятят 4,5 часа с водоотделителем и получают ацетат 3,3-этилендиокси-17 $\alpha$ -метил- $\Delta^5$ -андростенол-17 $\beta$  (V), т. пл. 179—180°,  $[\alpha]_D^{25} -35^\circ$  (с 0,77). При обработке V моноадфталевой к-той (24 часа, 0°) образуется смесь, из которой выделяют ацетат 5 $\alpha$ ,6 $\alpha$ -эпокси-3,3-этилендиокси-17 $\alpha$ -метиландростанола-17 $\beta$  (VI), т. пл. 202—203°,  $[\alpha]_D^{25} -67^\circ$  (с 1,03), и 5 $\beta$ ,6 $\beta$ -эпимер, т. пл. 175—176°,  $[\alpha]_D^{25} -11^\circ$  (с 0,73).



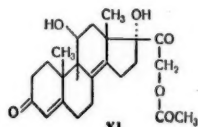
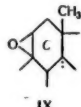
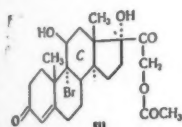
При действии  $\text{CH}_3\text{MgI}$  на VI образуется 6 $\beta$ ,17 $\alpha$ -диметил-андростандиол-5 $\alpha$ ,11 $\beta$ -он-3, т. пл. 253°,  $[\alpha]_D^{25} - 28^\circ$  (с 0,4). Аналогично из 3,20-диэтиленкетала прогестерона получают 5 $\alpha$ ,6 $\alpha$ -эпокси-3, 3,20, 20-бисэтилендиоксипрегнан, т. пл. 186—187°,  $[\alpha]_D^{20} - 51^\circ$  (с 0,73), действие на который  $\text{CH}_3\text{MgI}$  дает 3,3,20,20-бисэтилендиоксис-6 $\beta$ -метил-прегнанол-5 $\alpha$ , т. пл. 134°,  $[\alpha]_D^{20} - 23,5^\circ$  (с 0,48). При обработке последнего  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (50 мин., 100°) образуется 6-метилпрегнанол-5 $\alpha$ -дион-3,20, т. пл. 247—250° (разл.),  $[\alpha]_D^{20} + 73^\circ$  (с 0,49). Окислением 3,3,20,20-бисэтилендиоксис- $\Delta^5$ -прегненола-11 $\alpha$ , т. пл. 214—217°,  $[\alpha]_D^{20} - 39^\circ$  (с 0,26), получают смесь, из которой выделяют 5 $\alpha$ ,6 $\alpha$ -эпокси-3,3,20,20-бисэтилендиоксипрегнанол-11 $\alpha$  (VII), т. пл. 199—201°,  $[\alpha]_D^{21} - 65^\circ$  (с 0,31), и его 5,6-эпимер, т. пл. 195—197°,  $[\alpha]_D^{20} - 1^\circ$  (с 0,25). При действии  $\text{CH}_3\text{MgI}$  на VII с последующим гидролизом  $(\text{COOH})_2$  в  $\text{CH}_3\text{OH}$  получают 6 $\beta$ -метилпрегнандиол-5 $\alpha$ ,11 $\alpha$ -дион-3,20, т. пл. 226—228°,  $[\alpha]_D^{24} + 19^\circ$  (с 0,25), при кипячении которого (1 час) с метанольным р-ром  $\text{HCl}$  получается 11 $\alpha$ -окси-6 $\alpha$ -метилпрогестерон, т. пл. 151—153°,  $[\alpha]_D^{23} + 122^\circ$  (с 0,29). Смесь 1,6 г 3,3,20,20-бисэтилендиоксипрегнантриола-11 $\beta$ ,17 $\alpha$ , 21, 70 мл тетрагидрофурана, 40 мл эфира и  $\text{CH}_3\text{MgI}$  кипятят 6 час. и получают 3,3,20,20-бисэтилендиоксис-6 $\beta$ -метилпрегнантетраол-5 $\alpha$ ,11 $\beta$ ,17 $\alpha$ , 21, т. пл. 229—237°,  $[\alpha]_D^{23} - 29^\circ$  (с 0,83;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ ), при кипячении (10 мин.) которого с метанольным р-ром  $\text{H}_2\text{SO}_4$  образуется 6 $\beta$ -метилпрегнантетраол-5 $\alpha$ ,11 $\beta$ ,17 $\alpha$ ,21-дион-3,20 (VIII), т. пл. 224—226° (разл.),  $[\alpha]_D^{22} + 35^\circ$  (с 0,4;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ ). При обработке (21 час., 20°) VIII в  $\text{CH}_3\text{OH}$  0,1 н.  $\text{NaOH}$  получается 6 $\alpha$ -метилгидрокортизон, т. пл. 199—203°,  $[\alpha]_D^{22} + 81^\circ$  (с 0,21; ацетон).

С. Анащенко  
39763. Галондированные кортикоиды. I. 9 $\alpha$ -галонд-производные кортизона и гидрокортизона. Фрид, Сабо (Halogenated corticoids. I. 9 $\alpha$ -halogenderivatives of cortisone and hydrocortisone. Fried Josef, Sabo Emily F., J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 5, 1130—1141 (англ.))

Исходя из 11-эпигидрокортизона (I), осуществлен синтез 9 $\alpha$ -галондпроизводных кортизона и гидрокортизона. С этой целью 21-ацетат I (Ia) был превращен в 11 $\alpha$ -тозилат Ia (Ib) и 11 $\alpha$ -мезилат Ia (Iv), которые при обработке  $\text{CH}_3\text{COONa}$  дали, однако, не 11 $\beta$ -ацетат Ia, а 21-ацетат  $\Delta^{4,9(11)}$ -прегнадиендиол-17 $\alpha$ ,21-дион-3,20 (II). Обработкой II  $\text{NOBr}$  получен 21-ацетат 9 $\alpha$ -бромгидрокортизона (III), окисленный в 21-ацетат 9 $\alpha$ -бромокортизона (IV). Восстановлением III и IV  $\text{Zn}$  получены соответственно ацетат гидрокортизона (V) и ацетат кортизона (VI). Р-ция III с  $\text{NaI}$  привела к 21-ацетату  $\Delta^{4,6,8}$ -прегнатриендиол-17 $\alpha$ ,21-диона-3,20 (VII), который получен также путем обработки III  $\text{AgNO}_3$  и изомеризации образующегося 21-ацетата  $\Delta^{4,7,9(11)}$ -прегнатриендиол-17 $\alpha$ ,21-диона-3,20 (VIII). Кипячением III с  $\text{CH}_3\text{COOK}$  получен 21-ацетат 9 $\beta$ ,11 $\beta$ -оксидо- $\Delta^4$ -прегнендиол-17 $\alpha$ , 21-диона-3,20 (IX), при действии же  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$  на II образуется 9,11-эпимер IX (X). При соединении к IX  $\text{HJ}$ ,  $\text{HCl}$  и  $\text{HF}$  привело соответственно к 21-ацетату 9 $\alpha$ -йодгидрокортизона (IIIa), 9 $\alpha$ -хлор (IIIб) и 9 $\alpha$ -фтораналогу III (IIIв). Обработка IX безводн.  $\text{HF}$  так же, как и  $\text{HClO}_4$  в  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , привела, по видимому, к 21-ацетату  $\Delta^{4,8(14)}$ -9 $\xi$ -прегнадиендиол-11 $\xi$ ,17 $\alpha$ ,21-диону-3,20 (XI), который гидрировался в 21-ацетат  $\Delta^{8(14)}$ -9 $\xi$ -прегнентриол-11 $\xi$ ,17 $\alpha$ ,21-диона-3,20 (XII) или окислялся надфталевой к-той в две изомерных 8 $\xi$ ,14 $\xi$ -окиси (XIII) и (XIV). При действии  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  или спирта IX был превращен соответственно в 21-ацетат 9 $\alpha$ -оксигидрокортизона (IIIг), 21-ацетат 9 $\alpha$ -метоксигидрокортизона (IIIд) и 21-ацетат 9 $\alpha$ -этоксигидрокортизона (IIIе). Окислением IIIб, IIIв, IIIг, IIIд и IIIе получены соответственно 21-ацетат 9 $\alpha$ -хлоркортизона (IVa), 21-ацетат 9 $\alpha$ -фторкортизона (IVб), 21-ацетат 9 $\alpha$ -оксикортизона (IVв) и 21-ацетат 9 $\alpha$ -мет-

оксикортизона (IVг). Обработка  $\text{CH}_3\text{OH}$  и  $\text{HCl}$  превратила IIIб и IIIв соответственно в 21-диметил-ацетат 9 $\alpha$ -хлор- $\Delta^4$ -прегненол-11 $\beta$ -дион-3,20-аля-21 (XV) и 21-диметил-ацетат 9 $\alpha$ -фтор- $\Delta^4$ -прегненол-11 $\beta$ -дион-3,20-аля-21 (XVI). Наконец, окислением IX и IIIв получены соответственно 9 $\beta$ , 11 $\beta$ -оксидо- $\Delta^4$ -андростендион-3,17 (XVII) и 9 $\alpha$ -фтор- $\Delta^4$ -андростендион-3,17 (XVIII). Р-р Ia (из 50 г I) в  $\text{CHCl}_3$  обрабатывают  $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$  и  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  (0°, 4 часа; 20°, 15 час.), получают 64,2 г Ib, т. пл. 165,5—166° (из этилацетата),  $[\alpha]_D + 109^\circ$  (с 1,0), омылением 115 мг которого с помощью  $\text{NaHCO}_3$  в водн.  $\text{CH}_3\text{OH}$  и  $\text{CHCl}_3$  (20°, 18 час.) приводит к 110 мг 11-тозилата I, т. пл. 130,5—131° (разл.; из ацетона),  $[\alpha]_D + 71^\circ$  (с 1,0). Р-р Ia (из 35 г I) в  $\text{CHCl}_3$  при обработке  $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$  и  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  (0°, 16 час.) дает 385 г Iv, т. пл. 159—160° (разл.),  $[\alpha]_D + 119^\circ$  (с 1,09). Аналогично из 10 г I получают 10,4 г 11 $\alpha$ -21-димезилата I (Ia), т. пл. 162° (разл.; из сл.),  $[\alpha]_D + 97^\circ$  (с 0,98; диоксан). Кипячение 285 г Iv с безводн.  $\text{CH}_3\text{COONa}$  в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (30 мин.) приводит к 243 г II, т. пл. 236—237° (из ацетона),  $[\alpha]_D^{26} + 120^\circ$  (с 1,0). Аналогично из Ib получают 72%, а из I — 32% II. Омыление II с помощью  $\text{K}_2\text{CO}_3$  в  $\text{CH}_3\text{OH}$  дает  $\Delta^{4,9(11)}$ -прегнадиендиол-17 $\alpha$ ,21-дион-3,20 (IIa), т. пл. 247—250° (разл.; из сл.),  $[\alpha]_D + 103^\circ$  (с 0,32; диоксан). 2 г Ib кипятят с  $\text{HCOONa}$  в  $\text{HCOOH}$  1 час, выделяют 630 мг II и 300 мг 17-формата II, т. пл. 215—216° (из ацетона- $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ ),  $[\alpha]_D + 41^\circ$  (с 1,07). Обрабатывают 243 г II с  $\text{HClO}_4$  в N-бромацетамидом в диоксане в темноте (2 часа, 20°), получают 248 г III, т. пл. 132—133° (разл.; из ацетона), другая форма, 183—188° (разл.),  $[\alpha]_D + 137^\circ$  (с 0,75). Обработкой 3 г II N-бромацетамидом и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в водн. диоксане получают 1,8 г III и 231 мг  $\Delta^{4,7,9(11)}$ -прегнатриендиол-17 $\alpha$ ,21-диона-3,20 (VIIIa), т. пл. 219—221° (из ацетона),  $[\alpha]_D + 240^\circ$  (с 0,99), ацетилованного в VIII, т. пл. 200—202° (из ацетона). При омылении 101 мг III метанольной  $\text{HClO}_4$  (20°, 20 час.) получен 9 $\alpha$ -бромгидрокортизон, т. пл. 152° (разл.; из сл.),  $[\alpha]_D + 156^\circ$  (с 0,49; из сл.). Окисление 5 г III с  $\text{CrO}_3$  в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (20°, 30 мин.) дает 2,68 г IV, т. пл. 219° (разл.; из сл.),  $[\alpha]_D + 242^\circ$  (с 0,61). Окислить III с помощью N-бромацетида не удалось. Восстановление 100 мг III  $\text{Zn}$  в водн. спирте (20°, 19 час.) и хроматографирование на  $\text{SiO}_2$  приводит к 39 мг II, т. пл. 233—236° (из ацетона), и 25 мг V, т. пл. 216—218,5° (из ацетона),  $[\alpha]_D + 156^\circ$  (с 0,36). Нагреванием с  $\text{Zn}$  в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (100°, 15 мин.) 25 мг IV восстанавливают в 15 мг VI, т. пл. 238—241° (из ацетона). Кипячение 102 мг IV с коллидином (10 мин.) превращает его в 51 мг ацетата  $\Delta^8$ -дегидрокортизона, т. пл. 248—249° (разл.; из сл.),  $[\alpha]_D + 424^\circ$  (с 0,55). При действии на 200 мг III  $\text{CaCl}_2$  в диоксане (20°, 10 мин.,  $\text{CO}_2$ ) образуется II, выход 130 мг, т. пл. 235—237° (из ацетона). Также 104 мг III при нагревании с  $\text{Zn}$  в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (100°, 20 мин.) дают 45 мг II, т. пл. 230—232°. При стоянии 200 мг III с  $\text{NaI}$  в ацетоне (20°, 7 дней) получают 106 мг VII, т. пл. 188—190° (из ацетона),  $[\alpha]_D + 547^\circ$  (с 1,02); при кипячении 200 мг III с  $\text{NaI}$  в ацетоне (2 часа) получают II, т. пл. 227—229°,  $[\alpha]_D + 115^\circ$  (с 0,3), и IX, т. пл. 206—210°. Взаимодействие 500 мг III и  $\text{AgNO}_3$  в водн. диоксане (20°, 1 час) и хроматографирование на  $\text{SiO}_2$  приводят к 50 мг VIII, т. пл. 207—209° (из ацетона),  $[\alpha]_D + 206^\circ$  (с 0,8), и XI, т. пл. 258—261° (разл.; из ацетона),  $[\alpha]_D + 298^\circ$  (с 0,26). Далее 10,8 мг VII в ацетоне при обработке  $\text{HCl}$ -к-той (0,5 часа) изомеризуется в VII, т. пл. 202—203° (из ацетона- $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ),  $[\alpha]_D + 390^\circ$  (с 0,29). При кипячении 232 г III с  $\text{CH}_3\text{COOK}$  в абс. спирте (40 мин.) получают 148 г IX, т. пл. 208—211° (из ацетона),  $[\alpha]_D + 21^\circ$  (с 0,82), который (20 г) при действии  $\text{K}_2\text{CO}_3$  в водн.  $\text{CH}_3\text{OH}$  (1 час,  $\text{N}_2$ ) омыляется в 13,8 г 9 $\beta$ , 11 $\beta$ -оксидо- $\Delta^4$ -прегнендиол-17 $\alpha$ ,21-дион-3,20 (IXa), т. пл. 214—216° (из ацетона),  $[\alpha]_D - 1^\circ$

(с 0,77, сп.). Тот же IXa (50 мг, т. пл. 206—208°) был получен из 115 мг III при действии  $\text{HNO}_3$  в водн.  $\text{CH}_3\text{OH}$  (20°, 18 час.). Окисление 200 мг  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$  в  $\text{CHCl}_3$  (0°, 24 часа) приводит к 186 мг X, т. пл. 248—249° (из ацетона),  $[\alpha]_D^{25} + 99^\circ$  (с 1,09). Обработка 25 мг IX  $\text{HBr}$  в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и  $\text{CCl}_4$  (10 мин., 20°) дает 23 мг III, т. пл. 126—128° (разл.; из ацетона),  $[\alpha]_D^{25} + 144^\circ$  (с 0,90), а 204 мг IX при действии  $\text{HJ}$ -к-ты в  $\text{CHCl}_3$  (—20°, 20 мин.) дают 279 мг IIIa, т. разл. 110°.  $[\alpha]_D^{25} + 149^\circ$  (с 0,63). Когда т-ра поднималась до —3°, то главным продуктом р-ции был II. Взаимодействием



40 г IX с  $\text{HCl}$  в  $\text{CHCl}_3$  (0°, 1,5 часа) получают 33 г  $\text{HBr}$ , т. пл. 201—202° (разл.; из ацетона),  $[\alpha]_D^{25} + 144^\circ$  (с 0,86). 100 мг  $\text{HBr}$  омыляют с помощью  $\text{HClO}_4$  в  $\text{CH}_3\text{OH}$  (20°, 17 час.), получают 78 мг 9 $\alpha$ -хлоргидрокортизона, т. пл. 228° (разл.; из сп.),  $[\alpha]_D^{25} + 160^\circ$  (с 0,58; сп.). Через р-р 50 г IX в  $\text{CHCl}_3$  пропускают ток безводн.  $\text{HF}$  (0°, 20 мин.), р-р перемешивают (0°, 1,5 часа) и разлагают р-ром  $\text{NaHCO}_3$ , получают 26,4 г  $\text{HBr}$ , т. пл. 232—233° (из этилацетата),  $[\alpha]_D^{25} + 143^\circ$  (с 0,50),  $+127^\circ$  (с 0,54; ацетон), и 1,5 г XI, т. пл. 259—263° (разл.; из ацетона),  $[\alpha]_D^{25} + 280^\circ$  (с 0,53; в сп.); пропионат, т. пл. 261—264° (из сп.),  $[\alpha]_D^{25} + 268^\circ$  (с 0,4),  $+250^\circ$  (с 0,52, сп.); мезилат XI (XIa), т. пл. 151—152° (разл.; из сп.),  $[\alpha]_D^{25} + 268^\circ$  (с 0,54),  $+245^\circ$  (с 0,35; сп.). Когда присоединение  $\text{HF}$  к IX проводится в  $\text{CHCl}_3$ , содержащем 5% спирта, то выход  $\text{HBr}$  составляет 60—65%. Омыление 75 г  $\text{HBr}$  с помощью  $\text{K}_2\text{CO}_3$  в водн.  $\text{CH}_3\text{OH}$  (20°, 30 мин.,  $\text{N}_2$ ) дает 58,2 г 9 $\alpha$ -фторгидрокортизона ( $\text{HJ}$ ), т. пл. 260—262° (разл.; из сп.),  $[\alpha]_D^{25} + 143^\circ$  (с 0,55),  $+132^\circ$  (с 0,2; ацетон),  $+138^\circ$  (с 0,5;  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Обработкой 200 мг  $\text{HJ}$   $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CO}_2\text{O}$  в  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$  (20°, 24 часа) получают 213 мг 21-гептаноата  $\text{HJ}$ , т. пл. 173—174° (из ацетона- $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ),  $[\alpha]_D^{25} + 130^\circ$  (с 0,92). 40 г  $\text{HJ}$  при действии  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  в  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$  (60—70°, 2 часа) дают 45,5 г гемисукцината  $\text{HJ}$ , т. пл. 215—217° (из сп.),  $[\alpha]_D^{25} + 126^\circ$  (с 0,35; сп.). Действием безводн.  $\text{HF}$  на 4 г IX (—70°, 10 мин.) получают 1,6 г XI, т. пл. 246—250° (из ацетона),  $[\alpha]_D^{25} + 269^\circ$ . 300 мг IX при обработке  $\text{HClO}_4$  в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (20°, 5 мин.) дают 110 мг VI и 41 мг XI, т. пл. 261—263° (разл.; из сп.),  $[\alpha]_D^{25} + 285^\circ$  (с 0,48; сп.). Окисление 340 мг XI надфталевой к-той в  $\text{CHCl}_3$  и эфире (0°, 16 час.) дает 146 мг XIII, т. пл. 207—208° (разл.; из ацетона),  $[\alpha]_D^{25} + 243^\circ$  (с 0,59), и (выделен хроматографированием) 145 мг XIV, т. пл. 180—182° (из ацетона- $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ),  $[\alpha]_D^{25} + 206^\circ$  (с 0,58). Ацетилированием XIII и XIV с  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$  (20°) получают соответственно 11-ацетат XIII, т. пл. 138—140°,  $[\alpha]_D^{25} + 252^\circ$  (с 0,46), полученный так же из диацетата XI, и 11-ацетат XIV, т. пл. 203—205°,  $[\alpha]_D^{25} + 207^\circ$  (с 0,52). 200 мг XIa кипятят с  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$  (2 часа), получают 82 мг 21-ацетата  $\Delta^{4,8(14),9(11)}$ -прегнатириендиол-17 $\alpha$ ,21-диона-3,20, т. пл. 183—185° (разл.; из ацетона),  $[\alpha]_D^{25} + 129^\circ$  (с 0,42). Гидрированием 78 мг XI с  $\text{Pd/C}$  в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  получают 61 мг XII, т. пл. 199—200° (из ацетона- $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ),  $[\alpha]_D^{25} + 160^\circ$  (с 0,65), который (300 мг) после стояния с  $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$  в  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$  (0°, 16 час.) и кипячения полученного продукта (390 мг) с  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$  (1 час) дает 150 мг 21-ацетата  $\Delta^{8(14),9(11)}$ -прегнатириендиол-17 $\alpha$ ,21-диона-3,20, т. пл. 183—184° (из сп.),  $[\alpha]_D^{25} + 126^\circ$  (с 0,94). Кипячением 390 мг IX с р-ром  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в водн. диоксане (45 мин.) и ацетилированием  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$  получают (после хроматографирования на  $\text{SiO}_2$ ) 110 мг 21-ацетата дегидрогидрокортизона, т. пл. 218—219° (из ацетона-

$\text{C}_6\text{H}_{14}$ ),  $[\alpha]_D^{25} + 107^\circ$  (с 0,49), и 110 мг  $\text{HJ}$ , т. пл. 216—217° (из ацетона- $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ),  $[\alpha]_D^{25} + 153^\circ$  (с 0,89; ацетон). После обработки 5 г IX  $\text{HClO}_4$  в  $\text{CH}_3\text{OH}$  (20°, 3,5 часа) и ацетилирования  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$  (20°, 18 час.) получают 2,05 г  $\text{HJ}$ , т. пл. 208—209° (из сп.),  $[\alpha]_D^{25} + 161^\circ$  (с 0,80). Аналогично 1 г IX с  $\text{HClO}_4$  в абс. спирте (20°, 3 дня) дает 100 мг  $\text{HJ}$ , т. пл. 144—145° (из сп.),  $[\alpha]_D^{25} + 136^\circ$  (с 0,62). Окисление 100 мг  $\text{HJ}$  с помощью  $\text{CrO}_3$  в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  приводит к IVa, т. пл. 257—258° (разл.; из ацетона),  $[\alpha]_D^{25} + 260^\circ$  (с 1,1), который (147 мг) омыляют  $\text{HClO}_4$  в 126 мг 9 $\alpha$ -хлоргидрокортизона, т. пл. 230—231° (разл.; из сп.). Подобным же образом 3,2 г  $\text{HJ}$  окисляют в 2,31 г IVb, т. пл. 254—255° (из сп.),  $[\alpha]_D^{25} + 160^\circ$  (с 0,45), и 70 мг 9 $\alpha$ -фтор- $\Delta^4$ -андростентриона-3,11,17, т. пл. 183—184°,  $[\alpha]_D^{25} + 232^\circ$  (с 0,81). Омылением IVb метанольным р-ром  $\text{K}_2\text{CO}_3$  получают 9 $\alpha$ -фторгидрокортисон, т. пл. 261—262° (разл.; из сп.),  $[\alpha]_D^{25} + 149^\circ$  (с 0,41). Из  $\text{HJ}$  при окислении получают IVc, т. пл. 237—239° (из сп.),  $[\alpha]_D^{25} + 241^\circ$  (с 0,51), аналогично из 1 г  $\text{HJ}$  получают IVd, т. пл. 250—251° (из ацетона),  $[\alpha]_D^{25} + 204^\circ$  (с 1,07). 1 г  $\text{HJ}$  обрабатывают  $\text{HCl}$  в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и  $\text{CHCl}_3$  (20°, 64 часа), выделяют 700 мг XV, т. пл. 137—138° (из этилацетата- $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ),  $[\alpha]_D^{25} + 19^\circ$  (с 0,93), который (103 мг) при действии водно-метанольного р-ра  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (2 часа) дает (после хроматографирования) 60 мг 21-диметилацетата 9 $\beta$ ,11 $\beta$ -оксидо- $\Delta^4$ -прегнатириендион-3,20-аля-21. При действии на 1 г  $\text{HJ}$   $\text{HCl}$  в  $\text{CH}_3\text{OH}$  и  $\text{CHCl}_3$  (20°, 64 часа) получают 572 мг XVI, т. пл. 171—172° (из этилацетата),  $[\alpha]_D^{25} + 189^\circ$  (с 0,71). Окисление 101 мг IX с помощью  $\text{CrO}_3$  в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (35 мин.) приводит к 43 мг XVII, т. пл. 180—181° (из ацетона- $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ),  $[\alpha]_D^{25} + 48^\circ$  (с 0,77). При действии  $\text{NaBiO}_3$  в водн.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (20°, 40 мин.) на 1,5 г IX получают 852 мг XVIII, т. пл. 180—181° (из ацетона- $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ). Аналогично 300 мг  $\text{HJ}$  с  $\text{NaBiO}_3$  в водн.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (40 мин.) дают 170 мг XVIII, т. пл. 269—270° (из сп.),  $[\alpha]_D^{25} + 187^\circ$  (с 0,50; сп.), окисленного в XIX. Обработкой 25,4 мг XVII  $\text{HCl}$ -к-той в  $\text{CHCl}_3$  (0°, 1 час) получают 17 мг 9 $\alpha$ -хлор- $\Delta^4$ -андростенон-11 $\beta$ -диона-3,17, т. пл. 242° (разл.; из сп.),  $[\alpha]_D^{25} + 196^\circ$  (с 0,73). Все  $[\alpha]_D^{25}$ , кроме отмеченных, измерены в  $\text{CHCl}_3$  при 23°. Все полученные в-ва охарактеризованы ИК- и УФ-спектрами.

**А. Камерницкий**  
39764. Дегидратация диосгенина при кислотном омылении сапонинов *Dioscorea*. Пил (Dehydration of diosgenin during the acid hydrolysis of *Dioscorea* saponins. Peal W. J.), Chemistry and Industry. 1957, № 44, 1451—1452 (англ.)

Кипячение диосгенина (I) с к-тами в спирте приводит к образованию  $\Delta^{3,5,25}$ -D-спиростадиена (II), т. пл. 159—162°,  $[\alpha]_D^{25} - 188^\circ$  (с 0,6), причем выход II увеличивается с повышением конц-ии к-т. Таким образом, все предлагавшиеся методы омыления сапонинов к-тами приводят к частичному превращению I в II.

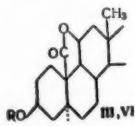
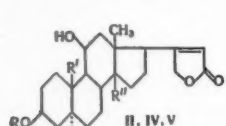
**А. Камерницкий**

39765. Сердечные гликозиды *Gomphocarpus fruticosus* R. Br. I. Афрозид. Уотсон, Райт (The cardiac glycosides of *Gomphocarpus fruticosus* R. Br. I. Afroside. Watson T. R., Wright S. E.), Austral. J. Chem., 1956, 9, № 4, 497—511 (англ.)

Экстракцией сухих измельченных растений *Gomphocarpus fruticosus* R. Br. в аппарате Сокслета смесью  $\text{CHCl}_3$ - $\text{CH}_3\text{OH}$  (1:1) или 80%-ным спиртом выделяют смесь в-в, которую затем обрабатывают водой и  $\text{CCl}_4$ . Смесь гликозидов извлекают из водн. р-ра с помощью  $\text{CHCl}_3$ , а затем очищают высаживанием водой из метанольного р-ра. Выход гликозидной фракции 0,084%. Хроматографией на бумаге показано, что эта фракция состоит из двух гликозидов, названных гомфозидом (I) и афрозидом (II). Хроматографированием на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  получают I с выходом 0,01% и II, выход 0,07%, т. пл. 258—262°,  $[\alpha]_D^{25} + 42 \pm 2^\circ$  (с 1,902;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ ). Найдено, что II представляет собой смесь



двух соединений, из которой при гидролизе HCl (к-той) в ацетоне получают афрозид В (III), т. пл. 256—264° (из водн. CH<sub>3</sub>OH),  $[\alpha]_D^{17} -9,4 \pm 2^\circ$  (с 1,06; CH<sub>3</sub>OH); триацетат III, т. пл. 194—205° (из водн. CH<sub>3</sub>OH),  $[\alpha]_D^{20} -15,6 \pm 2^\circ$  (с 0,96; CH<sub>3</sub>OH), образуется также при ацетилировании II. Восстановление II NaBH<sub>4</sub> в водн. диоксане приводит к афрозиду (IV), т. пл. 230—235°,  $[\alpha]_D^{24} +13,6 \pm 2^\circ$  (с 0,65; хлф.). Гидролизом 10%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в водн. CH<sub>3</sub>OH IV переводят в α-ангидроафренол (V), т. пл. 210—220° (из водн. ацетона),  $[\alpha]_D^{20} +45,8 \pm 2^\circ$  (с 0,649; сп.); диацетат V, т. пл. 160—165°. При гидролизе 5%-ным р-ром



II R = C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>, R' = CHO, R'' = OH; III R = C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>, R' = H; IV R = C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>, R' = CH<sub>2</sub>OH, R'' = OH; V R = H, R' = CH<sub>2</sub>OH, Δ<sup>8</sup>(14); VI R = H, Δ<sup>8</sup>(14).

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в 75%-ном CH<sub>3</sub>OH II дает α-ангидроафренолин (VI), т. пл. 208—220° (из водн. CH<sub>3</sub>OH),  $[\alpha]_D^{17} +60,8 \pm 2^\circ$  (с 0,855; CH<sub>3</sub>OH); моноацетат VI (VII), т. пл. 188—194° (из водн. CH<sub>3</sub>OH),  $[\alpha]_D^{18} +2,5 \pm 2^\circ$  (с 0,81; CH<sub>3</sub>OH). Приведены данные об ИК-спектрах V—VII и об УФ-спектрах II и IV. Г. Сегаль

39766. Сердечные гликозиды харга кустарникового (*Lomphocarpus fruticosus* R. Br.). Гликозиды листьев. Сообщение 2. Чернобай В. Т., Колесников Д. Г., Мед пром-сть СССР, 1957, № 3, 29—31

Описана методика, с помощью которой из листьев харга выделяется (с выходом 0,05—0,07% от веса листьев) кристаллич. «суммарный продукт», содержащий 4 сердечных гликозида, при хроматографировании которых на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> выделены (фракции CHCl<sub>3</sub>) так называемые гликозид-3 (I) и гликозид-5 с выходом 0,014—0,15% и 0,004% от веса листьев, соответственно I имеет состав C<sub>23</sub>H<sub>42</sub>O<sub>8</sub>, т. пл. 227—230°,  $[\alpha]_D^{18} +39,53$  (CH<sub>3</sub>OH); ацетат I, т. пл. 257—262°,  $[\alpha]_D^{18} +22,24^\circ$  (CH<sub>3</sub>OH); изоосоединение I, C<sub>23</sub>H<sub>42</sub>O<sub>5</sub>, т. пл. 230°. При гидролизе I по Маннику получается в-во C<sub>36</sub>H<sub>40</sub>O<sub>7</sub>, т. пл. 243—244°,  $[\alpha]_D^{18} +42,5^\circ$  (CH<sub>3</sub>OH). Высоковакуумное расщепление I дает агликон, C<sub>23</sub>H<sub>34</sub>O<sub>5</sub>, т. пл. 230°,  $[\alpha]_D^{18} +15,9^\circ$  (сп.); диацетат, т. пл. 269—272°,  $[\alpha]_D^{17} -22,35^\circ$  (хлф.), и метилредуктивную к-ту, т. пл. 83—84°. Авторы предполагают, что из 5 кислородных атомов, находящихся в молекуле агликона I, два принадлежат 5-членному лактонному кольцу, один находится при C(14) (образование изоосоединения), один при C(3), положение 5-го кислородного атома пока не установлено. По своей биологич. активности (0,13—0,16 мг/кг на кошках), токсичности и скорости наступления действия I сходен со строфантин-ном. Сообщение I см. РЖХимБх, 1957, 21374.

С. Анапченко

39767. Вещества безвременника и их производные. XLVII. Выделение и идентификация веществ из некоторых растений, родственных безвременнику. Шантавий, Зайчик, Немечкова (Substanzen der Herbstzeitlose und ihre Derivate. XLVII. Isolierung der Substanzen aus einigen der Herbstzeitlose verwandten Pflanzen. Santavý F., Zajíček D. V., Němečková A.), Сб. чехосл. хим. работ, 1957, 22, № 5, 1482—1488 (нем.; рез. русск.) См. РЖХим, 1958, 11442.

39768. Исследование алкалоидов *Heliofropium Lasiocarpum*. Распад лазиокарпиновой кислоты и ее эфиров в растворах едких щелочей. Петрова М. Ф., Денисова С. И., Меньшиков Г. П., Докл. АН СССР, 1957, 114, № 5, 1073—1075

Лазиокарпиновая к-та (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(OH)C(COOH)(OH)CH(OCH<sub>3</sub>)CH<sub>3</sub> практически не расщепляется при нагревании в р-рах щелочей, а ее эфиры — метиловый (I) и алкалоид лазиокарпин разрушаются на 87—96% с выделением ацетона и к-ты C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>, хининовой соль, т. пл. 158—159°,  $[\alpha]_D^{20} -52,5^\circ$  (с 3,8; вода). Отмечено, что распад I происходит по связи C(2)—C(3) за счет активизирующего влияния COOCH<sub>3</sub>-группы. Г. Воробьев

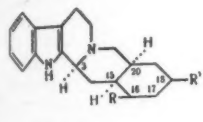
39769. Алкалоиды *Rauwolfia canescens* Linn. IV. Структура псевдорезерпина. Клос, Келлер, Вильямс и Куссеров (Alkaloids of *Rauwolfia canescens* Linn. IV. The structure of pseudoreserpine. Klohs M. W., Keller F., Williams R. E., Kussrow G. W.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 14, 3763—3766 (англ.)

Из *Rauwolfia canescens* Linn. выделен новый алкалоид псевдорезерпин C<sub>32</sub>H<sub>38</sub>O<sub>9</sub>N<sub>2</sub> (I), являющийся 17-норрезерпином. Метанолиз I привел к метиловому эфиру 3,4,5-триметоксибензойной к-ты (II) и метиловому эфиру псевдорезерпиновой к-ты (III), C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>, являющемуся метиловым эфиром 17-норрезерпиновой к-ты. III получен также из резерпина (IV) омылением НВг-к-той с последующей этерификацией CH<sub>3</sub>N<sub>2</sub> и C(3)-эпимеризацией. Восстановление I и III LiAlH<sub>4</sub> привело к псевдорезерпиндиолу (V). I обладает гипотензивным и седативным действием аналогичным IV, но более слабым. 100 г сырой резерпиновой фракции из корней *R. canescens* подвергали хроматографии на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Исчерпывающе вымывали сначала смесь C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> и CHCl<sub>3</sub> (3:1), уменьшая содержание C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> до чистого CHCl<sub>3</sub>, затем смесь CHCl<sub>3</sub> и CH<sub>3</sub>OH. При вымывании C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-CHCl<sub>3</sub> (1:1) получен дезерпиндин, CHCl<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>OH (99:1) получен I (1,2 г), CHCl<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>OH (95:5) получен IV, т. пл. 257—258° (из CH<sub>3</sub>OH и ацетона),  $[\alpha]_D^{24} -65 \pm 2^\circ$  (с 1; CHCl<sub>3</sub>); нитрат, т. пл. 253—255°; О-ацетил-, т. пл. 150—154°, 0,85 г I кипятили 2 часа с NaOCH<sub>3</sub> (из 0,15 г Na и 50 мл CH<sub>3</sub>OH), получили II и III, т. пл. 234—237°,  $[\alpha]_D^{24} -102 \pm 3^\circ$  (с 0,5; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N), 0,24 г I, 0,25 г LiAlH<sub>4</sub> в 35 мл тетрагидрофурана (кипячение, 4 часа), получен V, т. пл. 230—231° (из изопропанола),  $[\alpha]_D^{24} 0,0^\circ$  (с 0,5; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N). 18 г IV нагревали при 100° 4 часа с 100 мл 48%-ной НВг-к-той в атмосфере N<sub>2</sub>, упарили досуха, растворили в 100 мл CH<sub>3</sub>OH и обработали CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> в эфире. Хроматографией на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> выделили 2,75 г метилового эфира 17-нор-3-изорезерпиновой к-ты (VI), т. пл. 265—266° (из CH<sub>3</sub>OH),  $[\alpha]_D^{24} -69^\circ$  (с 0,5; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N); 17,18-диацетат, т. пл. 290—291° (из ацетона),  $[\alpha]_D^{24} -88,2^\circ$  (с 0,5; CHCl<sub>3</sub>). 275 мг III кипятили 6 час. с 10 мл (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O, получили 57 мг диацетата VI, 1,2 г VI и 1,3 г Hg(OCCN<sub>3</sub>)<sub>2</sub> нагревали 2 часа на водяной бане в 20 мл лед. CH<sub>3</sub>COOH, выделили 1,48 г перхлората метилового эфира 17-нор-Δ<sup>3,4</sup>-дегидрорезерпиновой к-ты (VII), т. пл. 258° (из CH<sub>3</sub>OH). 285 мг VII восстановили 1 г Zn в 20 мл 50%-ной CH<sub>3</sub>COOH, выхл. III 70 мг. 107 мг VI восстановили 100 мг LiAlH<sub>4</sub> в 50 мл тетрагидрофурана до 46 мг 3-изорезерпиндиола, т. пл. 286—287° (из изопропанола),  $[\alpha]_D^{24} -107^\circ$  (с 0,2; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N). Сообщение III см. РЖХим, 1957, 8199. Л. Яхонтов

39770. Полный синтез 17-десметоксидезерпинидина. Уейзенборн (Total synthesis of 17-desmethoxydeserpine. Weisenborn Frank L.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 17, 4818—4819 (англ.)

Описано превращение ненасыщ. лактона (I) (см. РЖХим, 1957, 4536) в d,l-17-десметоксидезерпинидин (II). Гидрирование I с высокоактивным Pt-катализатором 60 час. приводит к насыщ. лактону (III), т. пл. 267—269°, и небольшому кол-ву его 3-эпимера (IV), т. пл. 307—309°. С Pt-катализатором при стое-

нии 5 дней после гидрирования III переходит в более устойчивый IV. Обработка III и IV HBr (газ) в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  при  $100^\circ$  приводит к (V); бромгидрат, т. пл.  $278-279^\circ$ . Метиловый эфир этой к-ты (т. пл.  $194-196^\circ$ ) дегалогидировали с Pd/CaCO<sub>3</sub> до (VI), т. пл.  $205-206^\circ$ . VI идентичен 17-дезоксид- $\alpha$ -нохимбину. В связи с этим IV является лактоном d,l-17-десметокси-дезерпидиновой к-ты (VII). Обработкой IV  $\text{CH}_3\text{ONa}$  в  $\text{CH}_3\text{OH}$  на холоду получен (VIII), т. пл.  $220-222^\circ$ , и небольшое кол-во его 16-эпимера (IX), т. пл.  $288-289^\circ$ . Нагревание VIII с  $\text{CH}_3\text{ONa}-\text{CH}_3\text{OH}$  дает IX. Конфигурация IX у C(16) подтверждается отсут-



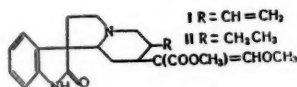
I R + R' = -COO-,  $\Delta^{15,20}$ ; II R = -COOCH<sub>3</sub>, R' = -COOCH<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>); у C(3)  $\beta = \text{H}$ ; III R + R' = -COO-, V R = COOH, R' = Br, VI R = -COOH, R' = H; VIII R = COOCH<sub>3</sub>, R' = OH, у C(3)  $\beta = \text{H}$ .

ствием лактонизации соответствующей к-ты. VII, полученная обработкой IV водн. NaOH на холоду, легко образует лактон и с  $\text{CH}_2\text{N}_2$  превращается в VIII. При ацилировании триметоксибензоилхлоридом из VIII получен II, т. пл.  $247-248^\circ$ , а из IX получен d,l-16-изо-17-десметокси-дезерпидин (X), т. пл.  $150-153^\circ$ . II обладает резерпиноподобным действием в дозах  $2,5 \text{ мг/кг}$  в опытах на собаках, X неактивен.

Л. Яхонтов

39771. Алкалоиды *Pseudocinchona africana* Aug. Chev. Кориноксеин и кориноксин — два новых оксидолильных алкалоида. Идентичность ринкофилина и дигидрокориноксеина. Нгуэн Ан Ку, Гутарель, Жано (Alcaloïdes du *Pseudocinchona africana* Aug. Chev.: la corynoxéine et la corynoxéine, deux nouveaux alcaloïdes oxindoliques. Identité de la rhynchophylline et de la dihydrocorynoxéine. Nguyen An Cu, Goutarel Robert, Janet Maurice-Marie), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 10, 1292-1294 (франц.)

При хроматографировании на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  смеси алкалоидов из коры *Pseudocinchona africana* Aug. Chev. выделены новые алкалоиды кориноксеин  $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_2$  (I) и кориноксин  $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{N}_2$  (II). I, т. пл.  $210^\circ$ ,



I R = CH=CH<sub>2</sub>,  
II R = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>,  
C(COOCH<sub>3</sub>)=CHOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

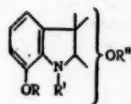
$[\alpha]_D^{20} + 23^\circ$  (с 1; пиридин),  $-21,5 \pm 2^\circ$  (с 1;  $\text{CHCl}_3$ ),  $[\alpha]_D - 31,5 \pm 1^\circ$  (с  $\text{CHCl}_3$ ). I содержит 2OCH<sub>3</sub> и 1 подвижный Н. II, т. пл.  $166-168^\circ$ ,  $[\alpha]_D 14 \pm 3^\circ$  (с 1; пиридин),  $[\alpha]_D - 3^\circ$  (с 1;  $\text{CHCl}_3$ ). При каталитич. гидрировании I в присутствии Pd образуется дигидрокориноксеин (III), т. пл.  $210^\circ$ ,  $[\alpha]_D - 17 \pm 2^\circ$  ( $\text{CHCl}_3$ ),  $[\alpha]_D - 15,5^\circ$  (с 0,92;  $\text{CHCl}_3$ ). В продуктах окисления III обнаружена пропионовая к-та, что подтверждает наличие винильной группы в I. УФ-спектры I и III указывают на присутствие группировки  $\text{H}_3\text{COOC}-\text{C}=\text{CHOCN}_2$  и 3,3'-дизамещ. оксидола. ИК-спектр I имеет полосы сложного эфира CO—NH, эфира, енола, дигидроиндола и винильной группы. Наличие  $\text{H}_3\text{COOC}-\text{C}=\text{CHOCN}_2$  в III доказано путем омыления III 2 н. метанольным р-ром  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и последующего гидролиза 2 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  эфирной группы енола в альдегид  $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2$  (IV),  $[\alpha]_D + 22 \pm 2^\circ$  ( $\text{CHCl}_3$ ). IV при восстановлении по Вольфу — Кижнеру превращается в дигидрокориноксеин (V), т. пл.  $70^\circ$ ,  $[\alpha]_D + 24 \pm 2^\circ$  ( $\text{CHCl}_3$ ). II является изомером III. При расщеплении II получены: кориноксиналь  $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2$  (VI),  $[\alpha]_D - 16 \pm 2^\circ$  ( $\text{CHCl}_3$ ),  $[\alpha]_D - 15 \pm 1^\circ$  (с 2,  $\text{CHCl}_3$ ); кориноксина  $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{ON}_2$  (VII), т. пл.  $70^\circ$ ,  $[\alpha]_D - 25 \pm 2^\circ$  (с 1;  $\text{CHCl}_3$ ),

$[\alpha]_D - 27 \pm 2^\circ$  (с 1,13;  $\text{CHCl}_3$ ). ИК-спектры IV и VI идентичны. ИК-спектры V и VII также идентичны. Доказана также идентичность ринкофилина и III.

О. Уткина

39772. Выделение квебрахамина и нового дигидроиндольного алкалоида спегацинина из *Aspidosperma chakensis* Spegazzini. Орази, Корраль, Холкер, Дьерасси (Aislamiento de quebrachamina y un nuevo alcaloide dihidroindolico, spagazzinina, de *Aspidosperma chakensis* Spegazzini. Orazi Orfeo O., Corral Renee A., Holker J. S. E., Djerassi Carl), An. Asoc. quim. argent., 1956, 44, № 4, 177-192 (исп.; рез. англ.)

Из коры *Aspidosperma chakensis* Spegazzini выделены квебрахамин (I), выход  $0,03\%$ , и новый алкалоид спегацинин (II), выход  $0,6\%$ , наиболее вероятная ф-ла  $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_3$ , установлено наличие дигидроиндольного ядра, фенольного и спирт. гидроксильных, 1 CCH<sub>3</sub> и 1 COSCH<sub>3</sub>-групп и отсутствие OCH<sub>3</sub>- и NCH<sub>3</sub>-групп. Кипячением с HCl II превращен в дезацетилспегацинин (III), ацетилированием — в O,O-диацетилспегацинин (IV), обработкой  $\text{CH}_2\text{N}_2$  в O-метилспегацинин (V). При действии  $\text{CH}_2\text{N}_2$  III дает O-метилдезацетилспегацинин (VI). Ацетилирование как V, так и VI приводит к O-метил-O-ацетилспегацинину (VII). Бензоилированием V получен O-метил-O-бензоилспегацинин (VIII). Цветные р-ции VI. Авторы предлагают частичную ф-лу II, между фенольной и N-ацетильной группами вероятно наличие водородной связи. Возможно, что II является гидроксильрованным деметиласпидоспермином. Окислить II по Оппенгауэру, а также выделить кристаллич. продукты при окислении V  $\text{CrO}_3$  не удалось. Фармакологич. исследования показали, что хлоргидрат II повышает артериальное давление и стимулирует дыхание. Алкалоиды выделены из спирт. экстракта коры и разделены на основе различной растворимости их оксалатов: спирт. маточной р-р после перекристаллизации оксалата II подщелачивают и  $\text{CHCl}_3$  экстрагируют I. II, т. пл.  $104,5-106^\circ$  (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ),  $[\alpha]_D + 175,6^\circ$  (с 0,65), гидрат оксалата, т. пл.  $212-214^\circ$  (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ -эф.); хлоргидрат, т. пл.  $278-298^\circ$  (разл.; из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). 200 мг II и 1,5 мл конц. HCl в 3 мл воды кипятят в атмосфере  $\text{N}_2$  3 часа и подщелачиванием  $\text{NH}_3$  осаждают III, выход  $140 \text{ мг}$ , т. пл.  $254-257^\circ$  (после сублимации при  $205^\circ/0,005 \text{ мм}$ ),  $[\alpha]_D + 62,7^\circ$  (с 0,74; сп.-хлф., 1:4). Р-р 0,5 г II в 30 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  и эфирный р-р



II R = R' = H, R' = COCH<sub>3</sub>; III R = R' = -R' = H; IV R = R' = R' = COCH<sub>3</sub>; V R = CH<sub>3</sub>, R' = COCH<sub>3</sub>, R' = H; VI R = CH<sub>3</sub>, R' = R' = H; VII R = CH<sub>3</sub>, R' = R' = -COCH<sub>3</sub>; VIII R = CH<sub>3</sub>, R' = COCH<sub>3</sub>, R' = = COC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

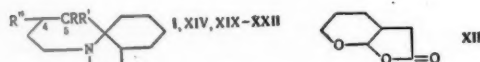
$\text{CH}_2\text{N}_2$  выдерживают 6 дней при  $0^\circ$  и выделяют  $230 \text{ мг}$  неизмененного II и  $205 \text{ мг}$  V, т. кип.  $167^\circ/0,03 \text{ мм}$ ,  $[\alpha]_D - 136^\circ$  (с 0,86). 100 мг II, 2 мл  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  и 2 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$  кипятят 6 час., выделяют IV, т. кип.  $108^\circ/0,005 \text{ мм}$ ,  $[\alpha]_D + 123,1^\circ$  (с 0,42). Выдержкой  $130 \text{ мг}$  III в 65 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  с 10 мл эфирного р-ра  $\text{CH}_2\text{N}_2$  (6 дней при  $0^\circ$ ) получен VI, т. кип.  $140^\circ/0,01 \text{ мм}$ ,  $[\alpha]_D - 63,5^\circ$  (с 0,57). Ацетилирование  $80 \text{ мг}$  VI  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  в  $\text{C}_6\text{H}_6$  приводит к VII, выход  $65 \text{ мг}$ , т. кип.  $165^\circ/0,01 \text{ мм}$ ,  $[\alpha]_D - 22,9^\circ$  (с 0,55). Аналогично VII получен также ацетилированием V. 227 мг V в 2,5 мл абс.  $\text{C}_6\text{H}_6$  выдерживают 2 дня при  $\sim 20^\circ$  с 0,09 мл  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ , выделяют VIII, выход  $65 \text{ мг}$ , т. пл.  $192-194^\circ$  (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ),  $[\alpha]_D + 97,2^\circ$  (с 0,40), и непрореагировавший V ( $102 \text{ мг}$ ). Все  $[\alpha]_D$  измерены в  $\text{CHCl}_3$ . Приведены кривые УФ-спектра II и ИК-спектров II, III и IV.

Л. Нейман



39773. Синтез в области алкалоидов *Erythrina*. Часть II. Попытки синтезировать кольцевую систему β-эритроидина. Белло (Synthesis in the field of the erythrina alkaloids. Part II. Approaches to the ring system of β-erythroidine. Belleau B., Canad. J. Chem., 1957, 35, № 7, 663—672 (англ.).

Предприняты попытки синтезировать деметокси-гексагидро-β-эритроидиол (I), продукт расщепления алкалоида β-эритроидина. Успешный модельный синтез, проведенный по методу, предложенному ранее (см. часть I, РЖХим, 1958, 32603), состоит в конденсации циклогексенацетилхлорида (II) с гексагидроиндолом (III), приводящей к кетамиду (IV), циклизации последнего в 1,2,3,4-тетрагидро-8-кето-эритринан (V) и восстановлении V в 1,2,3,4-тетрагидроэритринан (VI). Однако получить необходимую для аналогичной конденсации Δ<sup>3</sup>-тетрагидропиран-3-уксусную к-ту (VII) не удалось. 3-формил-Δ<sup>3</sup>-тетрагидропиран (VIII) через соответствующие 3-оксиметил- и 3-хлорметилпроизводные (IX и X) превращен в Δ<sup>3</sup>-тетрагидропиран-3-ацетонитрил (XI), который при щел. гидролизе дал вместо VII лактон



I R = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH; R' = CH<sub>2</sub>OH, Δ<sup>4,5</sup> XIV R + R' = O, R' = H; XIX R + R' = O, R' = COOCH<sub>3</sub>; XX R = CH<sub>2</sub>COOH, R' = H, Δ<sup>4,5</sup> XXI R = CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>, R' = H, XXII R = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, R' = OH, R' = H

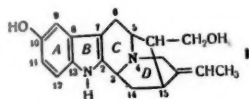
(XII). Метанолизом XI получен метиловый эфир VII (XIII), однако, как щел., так и кислый гидролиз последнего приводит к XII. Исследован также другой возможный путь к I, исходя из трициклич. кетона (XIV), синтезированного следующим образом: р-цией с C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COCl и NaCN III превращен в 1-бензоил-7а-цианоктагидроиндол (XV) и далее в XIV через 7а-карбометоксиоктагидроиндол (XVI), метиловый эфир 7а-карбометоксиоктагидроиндол-1-масляной к-ты (XVII) (получен из XVI и метилового эфира 4-бром-масляной к-ты (XVIII)) и кетозфир (XIX). Сконденсировать XIX с цианкусуным эфиром или малононитрилом не удалось. Р-цией с C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OC≡CMgBr и последующим омылением XIV превращен в аминокислоту (XX), которая при действии HCHO дала вместо ожидаемого деметоксигексагидро-β-эритроидина δ-лактон (XXI). LiAlH<sub>4</sub> восстанавливает XXI в диол (XXII). Конденсацией 6,9 г II и 5,11 г III в эфире по Шоттен—Бауману получают IV, выход 10,5 г, масло. 10 г IV и p-p 80 г P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в 80 г H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> выдерживают 20 час. при 100°, выделяют V (очищаемый кипячением с избытком метанольного КОН 15 час.), выход 5,67 г, т. кип. 180—200°/0,5 мм (т-ра бани). 5 г V восстанавливают 4 г LiAlH<sub>4</sub> в абс. эфире, выделяют VI в виде пикрата, выход 3,65 г, т. пл. 178,5—180,5° (из CH<sub>3</sub>OH); хлоргидрат, т. пл. 233—235° (из ацетона). 40 г VIII (см. РЖХим, 1956, 46941) и 9 г NaBH<sub>4</sub> в 100 мл 80%-ного C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH выдерживают ~12 час., выход IX 35 г, т. кип. 112—114°/15 мм. 35 г IX в 60 мл CHCl<sub>3</sub> и 24 г C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N обрабатывают 37 г SOCl<sub>2</sub> (1,5 часа при 0°), выливают в холодную воду и эфиром экстрагируют X, выход 27,3 г, т. кип. 75—80°/14 мм. 27 г X и 40 г CuCN в 100 мл ксилола кипятят 8 час., выделяют XI, выход 10 г, т. кип. 120—122°/18 мм. 27,5 г XI и 22 г конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в 100 мл абс. CH<sub>3</sub>OH оставляют на 24 часа, кипятят 2 часа с 4 мл воды, концентрируют, разбавляют ледяной водой и эфиром экстрагируют XIII, выход 20 г, т. кип. 103—

105°/6 мм. 9 г XI кипятят 20 час. в спирт. КОН, остаток после отгонки спирта разбавляют водой, подкисляют и эфиром экстрагируют XII, выход 5,8 г, т. кип. 86—88°/0,2 мм. К р-ру 15,4 г III в 40 мл бенз. водн. HCN при -15° добавляют 6,3 г NaCN и затем при перемешивании 18,3 г C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COCl в 35 мл абс. эфира, через 1,5 часа HCN удаляют и прибавлением ледяной воды осаждают XV, выход 29,1 г, т. пл. 148,5—149,5° (из CH<sub>3</sub>OH). 27,9 г XV в 250 мл конц. HCl кипятят 18 час., разбавляют водой, отфильтровывают C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH, фильтрат упаривают, остаток кипятят с 25 мл конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 300 мл абс. CH<sub>3</sub>OH 15 час. и выделяют III (7,5 г) и XVI, выход 8,4 г, т. кип. 100—101°/10 мм; хлоргидрат, т. пл. 183—184° (из CH<sub>3</sub>OH-ацетона); пикрат, т. пл. 174—175° (из CH<sub>3</sub>OH). 6,22 г XVI, 6,4 г XVIII и 2,4 г безводн. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в 15 мл CH<sub>3</sub>OH кипятят 18 час., добавляют 5 г XVIII и 2,8 г K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, кипятят еще 6—8 час., разбавляют водой и эфиром экстрагируют XVII, выход 5,48 г, т. кип. 170—173°/8 мм; хлоргидрат, т. пл. 150—151° (разл.; из ацетона); пикрат, т. пл. 127—128° (из CH<sub>3</sub>OH). 4,18 г XVII кипятят с CH<sub>3</sub>ONa (из 1,40 г Na) в 75 мл абс. ксилола 1,5 часа, затем на 1 час отгоняют 30—40 мл ксилола, выделяют XIX в виде хлоргидрата, выход 3,65 г, т. пл. 174° (разл.; из ацетона). 1 г хлоргидрата XIX кипятят 5 час. с 50 мл конц. HCl, упаривают досуха, выделяют хлоргидрат XIV, выход 640 мг, т. пл. 186—187° (из ацетона). 5,50 г XIV в 25 мл C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> и бензольный р-р C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OC≡CMgBr (из 1,90 г C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OC≡CH, 1,13 г Mg и 5,8 г C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Br) выдерживают 5 час. при ~20°, обрабатывают насыщ. р-ром NH<sub>4</sub>Cl, экстрагируют CHCl<sub>3</sub>, экстракт упаривают, остаток кипятят 1 час. с 10%-ным водно-спирт. HCl, оставляют на 2 дня и выделяют очищаемый на колонке с амберлитом (вымывание 2%-ной HCl) XX, выход 2,13 г, 1,36 г XX, 160 мг (CH<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> и 6 мл CF<sub>3</sub>COOH выдерживают 6 дней при ~20°, упаривают, остаток обрабатывают водой. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и эфиром экстрагируют XXI, выход 310 мг, т. пл. 97,5—98,5° (из ацетона-эф.). 50 мг XXI восстанавливают 100 мг LiAlH<sub>4</sub> в 2 мл тетрагидрофурана (~12 час. при ~20°) и выделяют XXII, т. пл. 78—79° (из гексана). Л. Нейман

39774. О строении сарпагина, побочного алкалоида из *Rauwolfia micrantha* Hook и *Rauwolfia beddomei* Hook f. Талапатра, Чаттерджи (On the constitution of sarpagine, the minor alkaloid of *Rauwolfia micrantha* Hook and *Rauwolfia beddomei* Hook f. Talapatra Sunil Kumar, Chatterjee Asima), Sci. and Culture, 1957, 22, № 12, 692—693 (англ.).

Изучалось строение алкалоида сарпагина (I) (РЖХим, 1957, 34522), предложен упрощенный метод его выделения. Остаток после упаривания спирт. экстракта *Rauwolfia micrantha* растворяют в разб. CH<sub>3</sub>COOH, отделяют фильтрацией выпавшие при подкислении (pH 9—10) нефенольные основания; фильтрат подкисляют CH<sub>3</sub>COOH, нейтрализуют NaHCO<sub>3</sub>, экстрагируют эфиром. После удаления эфира получают I, выход 0,05%, C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, т. пл. 370—372° (разл.); 2,4-динитрофенилгидразон, обугливается при 360°. В I обнаружены группы: >NH, OH-, 5-оксиндольной, >CH—CH<sub>3</sub>, двойной связи и однезамещ. бензольного ядра. При длительном кипячении с HCl I не изменяется и не реагирует с NaBH<sub>4</sub>. Ацетилирование I дает диацетилсарпагин (II), т. пл. 234—235° (разл.), последний имеет подвижный атом Н, так как группа —NH< не ацетируется. Омыление II приводит к I. Взаимодействие I с CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> дает о-метилсарпагин (III), т. пл. 200—201° (разл.). При гидрировании I с Pt из PtO<sub>2</sub> получают дигидросарпагин, т. пл. 350° (разл.). В продуктах окисления I

$\text{HNO}_3$  обнаружен  $\text{CH}_3\text{CHO}$ , что указывает на присутствие  $=\text{CHCH}_3$ -группы. Сплавление I со щелочью ( $290^\circ$ ) дает смесь: 5-оксиндол; индольное основание, т. пл.  $340^\circ$  (разл.);  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ . При аналогичном



расщеплении III образуются: 5-метоксиндол и  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ . Дегидрирование I с Se приводит к фенольному основанию, т. пл.  $\sim 200^\circ$ . Дегидрирование III с Se дает метилсарпагинин, т. пл.  $254^\circ$  (разл.; из бэл.), содержащий ядра карболина и пиридина, не находящихся в сопряжении. Предложена возможная ф-ла I. Устойчивость  $>\text{NH}$  к ацетилированию объясняется стерич. препятствиями (аксиальный H у  $\text{C}_{(3)}$ ), в I показано наличие *транс*-конфигурации у  $\text{C}_{(9)}(15)$  *цис*-соединения колец C и D,  $\beta$ -ориентация H у  $\text{C}_{(3)}$ .

Г. Воробьева

39775. Алкалоиды спорыньи. VIII. Частичный синтез некоторых циклоалкиламидов *d*-изолизергиновой и *d*-лизергиновой кислот. Семонский, Зикан, Вотава (Mutterkornalkaloide. VIII. Über die Partialsynthese einiger Cycloalkylamide der *d*-Isolyserginsäure und *d*-Lyserginsäure. Semonsky M., Zikan V., Votava Z.). Сб. чехосл. хим. работ, 1957, 22, № 5, 1632—1636 (нем.; рез. русск.) См. РЖХим, 1958, 11444.

39776. Алкалоиды спорыньи. X. О приготовлении дигидроэрготамина. Семонский, Черный (Námelové alkaloidy. X. Příspěvek k přípravě dihydroergotaminu. Semonský Miroslav, Černý Antonín). Českosl. farm., 1957, 6, № 8, 447—448 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

При добавлении до 10% воды растворимость дигидроэрготамин (I) в диоксане, спирте и ацетоне повышается, что может быть использовано при получении I. Проведено гидрирование 10 г эрготамин в 125 мл безводн. диоксана (см. Stoll, Hofmann, Helv. chim. acta, 1943, 26, 2070). К продукту р-ции добавляют 125 мл диоксана и 25 мл воды, нагревают до  $60^\circ$ , фильтруют, фильтрат пропускают через  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , упаривают досуха и кристаллизуют из 150 мл водн. ацетона, выход I 88,5%, т. пл.  $238-239^\circ$  (разл.),  $[\alpha]_D^{20} -63,6^\circ$  (с 0,440; пиридин). Сообщение IX см. РЖХим, 1958, 25299.

А. Лютенберг

39777. Новые производные тропина. Фостер, Гудфорд, Инг (Further new tropine derivatives. Foster R., Goodford P. J., Ing H. R.), J. Chem. Soc., 1957, Aug., 3575—3578 (англ.)

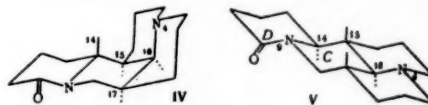
Синтезированы методом переэтерификации и как спазмолитики исследованы новые эфиры тропина (I) и псевдотропина (II). Использовались этиловые эфиры (ЭЭ) к-ты, так как найдено, что этилбензилат давал выход 70—80%, а метилбензилат только 20—30%.

Этим способом не удалось получить  $\alpha$ -бензилминдаль-I, фенил-2-тиенилгликолат-II и 9-оксифлуорен-9-карбоксилат-II. Известными методами были получены фенил-2-тиенилгликолевая к-та (Blicke, Tsao, J. Amer. chem. Soc., 1944, 66, 1645), ЭЭ дифенилциануксусной к-ты (III) (Blicke, Ber., 1889, 22, 1537). III (т. пл.  $59^\circ$ ) гидрируют в присутствии скелетного Ni в спирте ( $20^\circ$ , 6 ат, 60 час.), выделяют хлоргидрат- $\beta$ -амино- $\alpha$ ,  $\alpha$ -дифенилпропионовой к-ты (IV), выход 70%, т. пл.  $199^\circ$  (из этилметилкетона). К 45 г IV в 600 мл 0,5 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при  $0^\circ$  добавляют по каплям р-р 45 г  $\text{NaNO}_2$  в 100 мл воды, выдерживают 3 часа без охлаждения, разлагают избыток азотистой к-ты мочевиной и экстрагируют эфиром, получают ЭЭ  $\alpha$ -бензилминдальной к-ты, выход

40%, т. кип.  $158^\circ/1$  мм. Все переэтерификации проводят в ксилоле в присутствии 2%  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  при  $120-140^\circ$  6 час. в вакууме водоструйного насоса. Получены (перечисляются соединения, т. пл. в  $^\circ\text{C}$ ):  $\alpha$ -бензилминдаль-II (выход незначительный), 135 (из этилметилкетона); йодметилат, т. пл.  $224^\circ$  (из сп.); фенил-2-тиенилгликолат-I, 151 (из 70%-ного сп.); 9-оксифлуорен-9-карбоксилат-I (выход 8%), 176 (из 70%-ного сп.), 190 (разл.; из сп.); бензилат-I, 150 (из бэл. или сп.); хлоргидрат, т. пл.  $220^\circ$  (из пропанола или диоксана); йодметилат, т. пл.  $220^\circ$  (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ); йодэтилат, т. пл.  $240^\circ$  (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ); гексаметилендийдидибистропинбензилат, 230— $240^\circ$  (разл.; из сп.-этилацетата, 4:1); и декаметилендийдидибистропинбензилат,  $170^\circ$  (разл. из сп. этилацетата, 4:1); бензилат-II,  $156^\circ$  (из 70%-ного сп.); хлоргидрат, т. пл.  $225^\circ$  (из сп.-этилацетата, 2:3); йодметилат, т. пл.  $240^\circ$  (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ); йодэтилат, т. пл.  $240^\circ$  (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ); гексаметилендийдидибиспсевдотропинбензилат, т. пл.  $230-240^\circ$  (разл.; из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ); декаметилендийдидибиспсевдотропинбензилат,  $195^\circ$  (разл.; из сп.). В работе сообщаются результаты фармакологич. испытаний. К. Дюмаев

39778. Синтез октадегидроматрина. Цуда, Мисима (Synthesis of octadegidromatrine and allomatridine. Tsuda Kyosuke, Mishima Hiroshi), Pharm. Bull., 1957, 5, № 3, 285—287 (англ.)

Омылением 11-этоксикарбонил-10-оксо-1,2,3,5,6,7-гексагидрохинолизино-[1,8-ab]-хинолизина (РЖХим, 1957, 68997) получают к-ту, т. пл.  $270-272^\circ$ , которую декарбоксилированием переводят в 10-оксо-1,2,3,5,6,7-гексагидрохинолизино-[1,8-ab]-хинолизин (I), т. пл.  $174-176^\circ$ . При гидрировании I над  $\text{PtO}_2$  получают соединение  $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{ON}_2$  (II), т. пл.  $105^\circ$ . УФ-спектр II аналогичен дегидро- $\alpha$ -матридину. Бензоат II гидрированием над  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  при высоком давлении переводит в *dl*-алломатридин (III), т. пл.  $53-55^\circ$ . Гидрированием I над  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  при повышенном давлении и высокой т-ре получают III, эта же р-ция при низкой т-ре приводит к II. Гидрированием матрина (IV) над  $\text{PtO}_2$  в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  или над Pd получают алломатрин (V). IV с BrCN не взаимодействует. V с BrCN образует два ти-



па цианамидов бромалломатрина, т. пл.  $126^\circ$  и  $166^\circ$ .  $\text{N}_9$ -йодметилат матридина, т. пл.  $238-239^\circ$ ; дийодметилат алломатридина, т. пл.  $296^\circ$ . К-соль матриновой к-ты образует  $\text{N}_9$ -йодметилат метилового эфира  $\text{N}_9$ -метилматриновой к-ты, К-соль алломатриновой к-ты — дийодметилат метилового эфира  $\text{N}_9$ -метилалломатриновой к-ты. V дегидрируется (Pd-асбест) легче, чем IV, алломатридин — легче, чем матридин. Метиленовая связь  $\text{C}_{(13)}=\text{C}_{(14)}$  в IV и V находится в стабильном Э-положении. Это указывает на *транс*-сочленение колец C и D. В IV азот в положении 4 защищен группами колец C и D. Ряд IV имеет в 14, 15, 16, 17-положениях больше *цис*-H-связей, чем ряд V. Приведены данные УФ- и ИК-спектров для I, II. Ю. Малина

39779. Исследования по синтезу тетрандрин. III. Катаока (Kataoka Hideyo), Ицуу кэнкюсё нэмпо, Annual Repts ITSUU Lab., 1957, № 8, 1—4 (японск.), 35—39 (англ.)

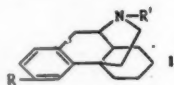
Получен 2',2,3-триметокси-4',5-бис-( $\beta$ -аминоэтил)-дифениловый эфир (I), промежуточный продукт в синтезе алкалоида тетрандрин. 50 г 5-бромвератрового альдегида, 42 г  $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ , 100 мл пиридина и 10 мл пиперидина нагревают 1 час при  $100^\circ$ , р-рители отгоняют, добавляют воду и подкисляют HCl (к-та), выход 3,4-диметокси-5-бромкоричной к-ты (II) 92%, т. пл.  $138-139^\circ$



(из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). 10 г II в 80 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  гидрируют над 2 г 5%-ного  $\text{Pd/BaSO}_4$ , выход  $\beta$ -(3,4-диметокси-5-бромфенил)-пропионовой к-ты (III) 83%, т. пл. 113–115° (из бэл.). III этерифицируют ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), выход метилового эфира (МЭ) III (IV) 87%, т. кип. 160–163°/4 мм. 20 г бензилванилина, 17 г  $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ , 80 мл пиридина и 8 мл пиперидина нагревают 2 часа при 100°, выход бензилферуловой к-ты 92%, т. пл. 190–193° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Гидрирование последней в 5%-ном р-ре  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  над 10%-ным  $\text{Pd/BaSO}_4$  приводит к гидроферуловой к-те, выход 91%, т. пл. 86–90°, которую далее этерифицируют, выход МЭ гидроферуловой к-ты (V) 89%, т. кип. 144–146°/3 мм. 20 г V и 29 г IV прибавляют к 3,7 г K в абс.  $\text{CH}_3\text{OH}$ , р-ритель удаляют, остаток нагревают с 7 г Cu и 3,5 г  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$  3 часа при т-ре бани 200–205°, выделяют 23,5% 2',2,3-триметокси-4',5-бис-( $\beta$ -карбометоксипропил)-дифенилового эфира (VI), т. пл. 75–76° (из эф.), 29% V и 11 г МЭ  $\beta$ -(3,4-диметоксифенил)-пропионовой к-ты, т. кип. 138–142°/3 мм, т. пл. 38–40° (из эф.). 2',2,3-триметокси-4',5-диформилдифениловый эфир конденсацией с  $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$  в присутствии пиперидина в пиридине превращают в 2',2,3-триметокси-4',5-бис-( $\beta$ -карбометоксипропил)-дифениловый эфир, выход 92%, т. пл. 221–222° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Последний гидрированием над  $\text{Pd/BaSO}_4$  в 8%-ном  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  переводят в 2',2,3-триметокси-4',5-бис-( $\beta$ -карбометоксипропил)-дифениловый эфир (VII), выход 92%, т. пл. 127–127,5° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). VII получают также омылением VI. 3 г VI и 1,5 г  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в 20 мл спирта кипятят 5 час., дигидразид VII выделен в виде бис-изопропилиденового производного (VIII), выход 74%, т. пл. 161–163° (из сп.). 2 г VIII в 20 мл 1 н. р-ра  $\text{HCl}$  охлаждают, прибавляют 30 мл эфира и по каплям 1 г  $\text{NaNO}_2$  в 5 мл воды, эфирный экстракт сушат  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , смешивают с 30 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$ , эфир отгоняют и добавляют 15 мл конц.  $\text{HCl}$ , смесь кипятят 2 часа, I выделяют в виде оксалата, выход 22,7%, т. пл. 111–112° (разл.; из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Сообщение II см. РЖХим, 1956, 71819. Е. Цветков

**39780. Оксиморфинаны. Сообщение 11. N-арилалкиломорфинаны.** Грюснер, Хеллербах, Шнидер (Hydroxy-morphinane. 11. Mitteilung. N-Arylalkylmorphinane. Grüssner A., Hellerbach J., Schneider O., *Helv. chim. acta*, 1957, 40, № 5, 1232–1241 (нем.; рез. англ.))

Синтезированы и охарактеризованы новые оптически активные 3-оксис-N-арилалкиломорфинаны (I), где  $\text{R} = \text{OH}$ ,  $\text{R}' = (\text{CH}_2)_n\text{Ar}$ . Исходными продуктами являются легко доступные (+)- и (–)-1-( $n$ -оксибензил)-1,2,3,4,5,6,7,8-октагидрохинолин (II) и (+)- и (–)-3-оксиморфинан (I  $\text{R} = \text{OH}$ ,  $\text{R}' = \text{H}$ ) (РЖХимБх, 1957,



1005). Синтез осуществляют следующими методами: А. II алкилируют по азоту и продукт р-ции циклизуют в I,  $\text{R} = \text{OH}$ ,  $\text{R}' = (\text{CH}_2)_n\text{Ar}$ ; Б. I,  $\text{R} = \text{OH}$ ,  $\text{R}' = \text{H}$ , обрабатывают арилалкилбромидом и получают I,  $\text{R} = \text{OH}$ ,  $\text{R}' = (\text{CH}_2)_n\text{Ar}$ , при этом исходят из морфинана, описанного Греве (Grewe R., Mondon A., *Chem. Ber.*, 1948, 81, 279); В. I,  $\text{R} = \text{OH}$ ,  $\text{R}' = \text{H}$ , ацилируют хлорангидридами арилалкилкарбоновых к-т и N-ацилпроизводные гидрируют  $\text{LiAlH}_4$  до I,  $\text{R} = \text{OH}$ ,  $\text{R}' = (\text{CH}_2)_n\text{Ar}$ ; Г. при взаимодействии I,  $\text{R} = \text{OH}$ ,  $\text{R}' = \text{H}$ , с фенилацетиленом и  $\text{CH}_2\text{O}$  по Манниху и частичном гидрировании получают I,  $\text{R} = \text{OH}$ ,  $\text{R}' = \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_5$ , дальнейшее гидрирование приводит к I,  $\text{R} = \text{OH}$ ,  $\text{R}' = (\text{CH}_2)_3\text{C}_6\text{H}_5$ ; Д. I,  $\text{R} = \text{OH}$ ,  $\text{R}' = \text{H}$ , конденсируют с бромацетофеноном и полученное N-фенацилпроизводное восстанавливают до I,  $\text{R} = \text{OH}$ ,  $\text{R}' = \text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5$ . Описанные соединения

испытаны в виде солей, при этом показано, что анагетич. активность зависит в сильной степени от удаления Ag-остатка от азота. Так, I,  $\text{R} = \text{OH}$ ,  $\text{R}' = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ , не проявляет активности, в то время как I,  $\text{R} = \text{OH}$ ,  $\text{R}' = (\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R} = \text{OH}$ ,  $\text{R}' = \text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_5$  и некоторые их производные превосходят в 50–70 раз действие морфина и значительно активнее I,  $\text{R} = \text{OH}$ ,  $\text{R}' = \text{CH}_3$  («Дроморан»). Синтез I,  $\text{R} = \text{OH}$ ,  $\text{R}' = (\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_5$ , методом А. 70 г (+)-II растворяют в 350 мл диметилформамида и после прибавления 40 г безводн.  $\text{K}_2\text{CO}_3$  постепенно смешивают с 52,3 г  $\beta$ -фенилэтилбромидом. Реакционную массу оставляют на 12 час. (100°, т-ра бани), продукт р-ции выделяют (в р-ре ацетона) в виде оксалата, т. пл. 158–159° (из  $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ),  $[\alpha]_D^{25} -55^\circ$  (с 1;  $\text{CH}_3\text{OH}$ ); бромгидрат, т. пл. 203–205° (из сп.-эф.),  $[\alpha]_D^{25} -47,3^\circ$  (с 1;  $\text{CO}_2\text{H}$ ), 100 г оксалата нагревают с 99%-ной  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (500 г, 72 часа, 140°, перемешивание), затем разбавляют водой (120 мл) и кипятят еще 1 час при перемешивании. Реакционную массу охлаждают, смешивают с  $n$ -бутиловым (600 мл) и добавляют по каплям конц.  $\text{NH}_4\text{OH}$  (слабощел. среда по фенолфталеину, 50–60°). После охлаждения прибавляют  $\text{C}_6\text{H}_6$  (400 мл), органич. слой промывают водой, р-ритель отгоняют в вакууме, получают I,  $\text{R} = \text{OH}$ ,  $\text{R}' = (\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_5$ , т. пл. 243–245° [из диметилформамида (III)]; бромгидрат, т. пл. 300–301° (из водн. сп.),  $[\alpha]_D^{25} -63,12^\circ$  (с 3,27; сп.); D-тарtrat, т. пл. 125–126° (из изопропанола),  $[\alpha]_D^{25} -42,75^\circ$  (с 0,983; вода); фосфат, т. пл. 190–192° (из воды); бромметилат, т. пл. 239–240° (из воды),  $[\alpha]_D^{25} -42,81^\circ$  (с 1,155;  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Синтез (–)-I,  $\text{R} = \text{OH}$ ,  $\text{R}' = \text{H}$ ,  $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_2$ , методом Б. Смесь 8,1 г I ( $\text{R} = \text{OH}$ ,  $\text{R}' = \text{H}$ ), 7,8 г  $n$ -нитро- $\beta$ -фенилэтилбромидом, 5 г безводн.  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и 100 мл III нагревают 6 час. при 100° с перемешиванием, получают хлоридат продукта р-ции в ацетоне, т. пл. 247° (из сп.),  $[\alpha]_D^{25} -84,6^\circ$  (с 1;  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Полученный продукт (36,5 г) гидрируют в метаноле (300 мл, 20 г 5%-ного  $\text{Pd/C}$ -катализатора). Аминопроизводное получают при испарении р-рителя, т. пл. 196–199° (из ацетона),  $[\alpha]_D^{25} -107,6^\circ$  (с 1;  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Синтез I,  $\text{R} = \text{OH}$ ,  $\text{R}' = 3',4'-(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2)_2$ , методом В. 12,15 г I,  $\text{R} = \text{OH}$ ,  $\text{R}' = \text{H}$ , растворяют в 160 мл III при 100°, смешивают с 7,3 г порошкообразного безводн.  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и добавляют по каплям 10,3 г хлорангидрида 3,4-метилendioксифенилуксусной к-ты. Реакционную массу нагревают 2 часа при 120° (т-ра бани) и горячей фильтруют, фильтрат выпаривают в вакууме, остаток растворяют в бутанол-бензольном р-ре (1:1) и обрабатывают последовательно разб.  $\text{HCl}$ , водой, р-ром  $\text{NaHCO}_3$  и водой; после этого р-ритель выпаривают в вакууме, а остаток (23 г) растворяют в 80 мл абс. тетрагидрофурана (IV) и медленно при 50° добавляют к взвеси 5,7 г  $\text{LiAlH}_4$  в 250 мл IV. После нагревания (3 часа) получают 18 г хлоридата, т. пл. 290–292°,  $[\alpha]_D^{25} -75,53^\circ$  (с 1,042;  $\text{CH}_3\text{OH}$ ); соответствующее (+)-соединение  $[\alpha]_D^{25} +75,3^\circ$  (с 1,9388;  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Синтез (–)-I,  $\text{R} = \text{OH}$ ,  $\text{R}' = \text{CH} \equiv \text{CCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ , методом Г. Смешивают 24,3 г I,  $\text{R} = \text{OH}$ ,  $\text{R}' = \text{H}$ , 110 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$ , 11 мл воды, 6 мл лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 11 мл 35%-ного  $\text{CH}_2\text{O}$  в  $\text{N}_2$ -атмосфере. Через 10 мин. добавляют 11 мл фенилацетилена и 0,25 г  $\text{SnCl}_2$ , т-ру повышают до 30°. После перемешивания 32 часа при 40° (т-ра бани) получают в-во, т. пл. 175–176° (из сп.),  $[\alpha]_D^{25} -116,65^\circ$  (с 1,6708;  $\text{CH}_3\text{OH}$ ); салицилат, т. пл. 218–219° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Полученный продукт (7,15 г) гидрируют в метаноле (150 мл, 5 г  $\text{Pd/BaSO}_4$ -катализатора + 1 мл хинолина, 45 мин., поглощается 1 моль  $\text{H}_2$ ), получают (–)-I,  $\text{R} = \text{OH}$ ,  $\text{R}' = \text{CH} = \text{CHC}_6\text{H}_5$ , выход 85,5%, т. пл. 192° (из эф.); бромгидрат (+1 $\text{H}_2\text{O}$ ), т. пл. 194–196° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ),  $[\alpha]_D^{25} -67,7^\circ$  (с 1,1448;  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Синтез I,  $\text{R} = \text{OH}$ ,

$R' = CH_2COC_6H_5$ , методом Д. Р-р 12,15 г I,  $R = OH$ ,  $R' = H$ , в 150 мл III смешивают с 7,3 г тонко размельченного  $K_2CO_3$  и 11 г бромацетофенона; при выделении  $CO_2$  смесь нагревается (30 мин., перемешивание), выход продукта 78%, т. пл. 173—175° (из сл.); хлоргидрат, т. пл. 278—279° (из сл.-эф.),  $[\alpha]^{20}_D - 71,91^\circ$  (с 1,022,  $CH_3OH$ ). Полученный продукт (2 г) гидрируют в метаноле (100 мл, 5 г 5%-ного Pd/C-катализатора), получают хлоргидрат (—) I,  $R = OH$ ,  $R' = CH_2CH(OH)C_6H_5$ , т. пл. 244—245° (из сл.-эф.),  $[\alpha]^{20}_D - 70,6^\circ$  (с 1,024;  $CH_3OH$ ). Каждый метод синтеза иллюстрирован одним примером. Перечислены метод получения,  $R$ ,  $R'$ , основание или соль, т. пл. в °C (р-ритель),  $[\alpha]^{20}_D$  (с; р-ритель): А, ОН,  $(CH_2)_2C_6H_5$ , бромидат, 300—301 (водн. сп.), +63,2° (1,00; сл.); А,  $CH_3COO$ ,  $(CH_2)_2C_6H_5$ , хлоргидрат (+0,5  $H_2O$ ), 186—187 (сл.-эф.), —55,2° (1,12;  $CH_3OH$ ); А,  $CH_3O$ ,  $(CH_2)_2C_6H_5$ , D-тарtrat (+2  $H_2O$ ), 104—105 (из водн. изопропанол), —37,4° (1,42;  $CH_3OH$ ); А,  $CH_3O$ ,  $(CH_2)_2C_6H_5$ , D-тарtrat (+1  $H_2O$ ), 119—122 (водн. сп.), +62,7° (3,00; сл.); Б, Н,  $(CH_2)_2C_6H_5$ , бромидат, 274—275 ( $CH_3OH$ ), рацемич.; Б, ОН,  $n-NH_2C_6H_4(CH_2)_2$ , основание, 197—199 (ацетон), +107,7° (1,00;  $CH_3OH$ ); Б, ОН,  $n-N(CH_3)_2C_6H_4(CH_2)_2$ , основание, 135—137 (бзл.), —89° (1,00;  $CH_3OH$ ); Б, Н,  $n-NO_2C_6H_4(CH_2)_2$ , хлоргидрат, 230—231 (ацетон-эф.), рацемич.; Б, Н,  $n-NH_2C_6H_4(CH_2)_2$ , дихлоргидрат,

300 (сл.), рацемич.; Б, ОН,  $(CH_2)_2N(CH_2)_2OCH_2CH_2$ , салцилат, 248—249 (сл.), —54,3° (1,01; III), основание, 211—213 (сл.); Б, ОН,  $o-NH_2C_6H_4(CH_2)_2$ , основание, 194 ( $CH_3OH$ ), —84,8° (1,0;  $CH_3OH$ ); Б, ОН,  $(CH_2)_3C_6H_4$ , бромидат, 132 (сл.), —43° (1,14;  $CH_3OH$ ), основание, 140—142 (изопропанол); В,  $CH_3O$ , 3',4'-( $CH_2$ ) $_2C_6H_3$ -( $OCH_2$ ) $_2$ , D-тарtrat, 171—172 (изопропанол), —46,2° (1,46;  $CH_3OH$ ); В, ОН, β-(2'-метил-4'-метоксифенил-1')-этил, хлоргидрат, 249—251 (сл.-эф.), —66,2° (1,04;  $CH_3OH$ ); В, ОН, 3',4'-( $CH_3O$ ) $_2C_6H_3(CH_2)_2$ , хлоргидрат, 238—240 (метанол-эф.), —68,1° (1,00;  $CH_3OH$ ), основание, 192—194 (бутанол); В,  $CH_3O$ , 3',4'-( $CH_3$ ) $_2C_6H_3(CH_2)_2$ , основание, 103 (изопропанол), —85,7° (1,75;  $CH_3OH$ ); В, ОН, 3',4',5'-( $CH_3O$ ) $_3C_6H_2(CH_2)_2$ , хлоргидрат (+0,5  $H_2O$ ), 240—242 (сл.-эф.), —61,5° (0,86;  $CH_3OH$ ), основание, 181—183 (водн. метанол); В, ОН,  $n-(CH_2)_2C_6H_4OCH_3$ , D-тарtrat, 145—146 (метанол-эф.), —47,9° (1,00;  $CH_3OH$ ); В,  $CH_3O$ ,  $n-(CH_2)_2C_6H_4OCH_3$ , основание, 156—158 (метанол-эф.), хлоргидрат, 217—219 (ацетон-п-тр. эф.), —70,7° (1,32;  $CH_3OH$ ); В, ОН,  $m-(CH_2)_2C_6H_4CH_3O$ , хлоргидрат, 168—170 (сл.-эф.), —69,1° (1,00;  $CH_3OH$ ), основание, 189—190 (метанол); В, ОН,  $n-(CH_2)_2C_6H_4OH$ , хлоргидрат, 187—190 (сл.-эф.), —70,6° (0,98;  $CH_3OH$ ), основание, 251—252 (водн. сп.); В, ОН,  $CH_2CH_2C_6H_4$ , хлоргидрат, 235—236 (сл.-эф.), —57,3° (1,00;  $CH_3OH$ ),

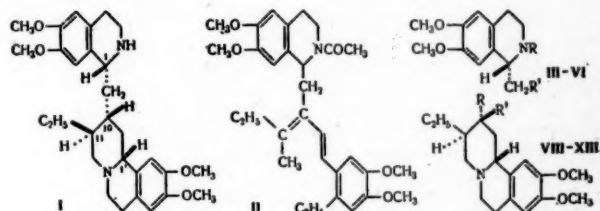
основание, 195—196 (бзл.); В, ОН,  $CH_2CH_2C=CH(CH_2)_3$ ,  $CH_3$ , хлоргидрат, 263—265 (метанол-эф.), —59,2° (1,00;  $CH_3OH$ ), основание, 209—211 (бзл.); В, ОН,  $CH_2CHC=$

$=CHCH_2CH(OCH_3)CH_2CH_2$ , хлоргидрат, 238—240 (сл.-эф.), —9,7° (1,32;  $CH_3OH$ ); В, ОН,  $n-CH_3C_6H_4(CH_2)_2$ , хлоргидрат, 284—290 (метанол-эф.), —75,4° (1,00;  $CH_3OH$ ), основание, 173—174 (сл.); В, ОН,  $(CH_2)_4C_6H_5$ , D-тарtrat (+0,5  $H_2O$ ), 179—180 (метанол-эф.), —33° (1,00;  $CH_3OH$ ), основание 144—146 (бутилацетат); В, ОН,  $CH_2CH(C_2H_5)C_6H_5$ , D-тарtrat (+1  $H_2O$ ), 140—143 (сл.-эф.), —40,9° (0,95;  $CH_3OH$ ); В, ОН,  $(CH_2)_5C_6H_5$ , хлоргидрат 278—280 (из III), основание, 171—173 (водн. IV), 57,4° (1,00; сл.); В, ОН,  $m-NH_2C_6H_4(CH_2)_2$ , хлоргидрат, 287—289 (сл.), —60,4° (1,00; вода), основание, 248—250 (метанол); Д, ОН,  $n-OCH_3C_6H_4COCH_2$ , хлоргидрат (+1  $H_2O$ ), 204—207 (сл.), хлоргидрат (без-

водн.), 275—280 (ацетон-III), —81,5° (1,05;  $CH_3OH$ ); Д, ОН,  $n-OCH_3C_6H_4CH(OH)CH_2$ , хлоргидрат, 234—235 (сл.-эф.), —86° (0,96;  $CH_3OH$ ); Д, ОН,  $CH_2COC_6H_4(OCH_2O)-3',4'$ , бромидат, 250—251 (водн. сл.), —77,8° (1,26;  $CH_3OH$ ), основание 214—216 (диоксан); Д, ОН,  $CH_2COC_6H_4OCH_3(4')NO_2(3')$ , хлоргидрат, 202 (метанол-эф.), —74,8° (1,03;  $CH_3OH$ ); Д,  $CH_3O$ , 3',4'-( $OCH_2O$ ) $_2C_6H_3COCH_2$ , D-тарtrat, 188—189 (сл.), —57,8° (1,54;  $CH_3OH$ ); Д, ОН,  $n-CH_3SC_6H_4COCH_2$ , хлоргидрат, 212—213 (сл.), —108,7° (2,08;  $CH_3OH$ ). Сообщение 10 см. РЖХим, 1957, 54519. В. Быковский

39781. Стереохимия эметина. Баттерсби, Бинкс, Дейвидсон, Дейвидсон, Эдуарде (The stereochemistry of emetine. Battersby A. R., Binks R., Davidson D., Davidson G. C., Edwards T. P.), Chemistry and Industry, 1957, № 28, 982 (англ.)

Установлена абс. конфигурация (AK) эметина (I) по  $C_{(1)}$ ,  $C_{(10)}$  и  $C_{(11)}$ . Троекратное гофмановское расщепление N-ацетилэметина (с гидрированием после первого расщепления) приводит к диену (II), окисленному  $O_2$  и  $CH_3CO_2H$  до метилэтилкетона, 6-этилвератровой к-ты и к-ты (III),  $[\alpha]_D - 144^\circ$  (сл.). Строение III подтверждено получением ее из (+)-формы синтетич. 1-карбозоксиметил-6,7-диметокситетрагидроизохинолина ацелированием и последующим гидролизом. Методами, не затрагивающими асимметрии центрат, последний превращен в производные (IV—VI), имевшие более отрицательный  $[\alpha]_D$ , что определяет AK III и, следовательно,  $C_{(1)}$  в I. Алкалоид O-метилсикотрин (VII) окислен в шел. р-ре до четвертичного бетанна, гидрированием которого получена к-та (VIII). Устойчивость эфира VIII к гидролизу указывает на Э-конформацию карбоксила и определяет AKC $_{(10)}$  в I. Отсутствие обращения в превращении VII → VIII доказано синтезом из VIII по Аридту — Эйстерту гомокислоты (IX), переведенной затем в VII. При расщеплении по Курциусу VIII дает уретан (X).



III R  $COCH_3$ , R'  $COOH$ ; IV R  $C_2H_5$ , R'  $CH_2OCOCCH_3$ ; V R  $C_2H_5$ , R'  $CH_2OH$ ; VI R  $C_2H_5$ , R'  $CH_3$ ; VII R  $= COOH$ , R'  $H$ ; IX R  $CH_2COOH$ , R'  $H$ ; X R  $NHOOCCH_2$ , R'  $H$ ; XI R + R'  $O$ ; XII R + R'  $NOH$ ; XIII R  $NH_2$ , R'  $H$

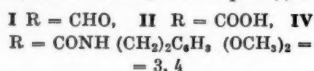
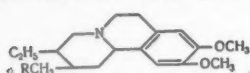
DL-кетон (XI) (РЖХим, 1954, 21713), в котором  $C_2H_5$ -группа экваториальна, через соответствующие оксимин (XII) и амин (XIII) также переведен в X, чем установлена AK у  $C_{(11)}$ . AK у  $C_{(1)}$  и произвольно принята одинаковой с AK у  $C_{(11)}$ . Л. Нейман

39782. Новый алкалоид ипекакуаны и частичный синтез (—)эметина. Беттерсби, Дейвидсон, Харпер (A new ipecacuanha alkaloid and a partial synthesis of (—)emetine. Battersby A. R., Davidson G. C., Harper B. J. T.), Chemistry and Industry, 1957, № 28, 983 (англ.)

Из корней ипекакуаны выделен новый алкалоид  $C_{19}H_{27}O_3N$  (I), выход 0,002%, установлено наличие вератрольного остатка,  $CHO$ ,  $SSCH_3$  и 2  $OCH_3$ -группы. Строение I подтверждено получением из него через оксим и нитрил соответствующей к-ты (II), приготовленной ранее из O-метилсикотрина (III) (см. пред.



реф.). Действием  $(\text{CO})_2\text{Cl}_2$  II превращена в хлорангидрид, конденсация которого с гомовератриламином приводит к амиду (IV). Р-цией с  $\text{POCl}_3$  IV переведен



в III, который, как известно, может быть восстановлен в эметин (V). Авторы считают, что I является предшественником в биогенезе V.

Л. Нейман  
39783. Синтез алкалоида эметина. Евстигнев Р. П., Брайер Ю., Преображенский Н. А., Докл. АН СССР, 1957, 117, № 2, 227—229

Метилловый эфир 4',5'-диметокси-6-этил-3,4,5,6,7,8-гексагидробенз-(1,2:4',2')-хинолизил-7-уксусной к-ты (I к-та) [т-ра плавления хлоргидрата (кристаллогидрата) 195—195,5°] нагреванием при 180—200° в токе азота с  $\beta$ -(3,4-диметоксифенил)- $\beta$ -метоксиэтиламин (т. кип. 112—115°/1 мм) превращают в  $\beta$ -(3,4-диметоксифенил)- $\beta$ -метоксиэтиламин I, т. пл. 172,5—173,5° (из абс. сп.). Циклизация последнего с помощью  $\text{POCl}_3$  в толуоле приводит к *dl*-эметамину (II), т. пл. 124—125°; оксалат, т. пл. 141,5—142,5° (из сп.). При окислении II бромом образуется рубраэметаминбромид (III), т. пл. 170—185°, идентичный III, полученному из природного II. Приведены УФ-спектры природного и синтетич. III.

Е. Цветков  
39784. Алкилирование пуриновых оснований и сахараина действием эфиров *n*-толуолсульфокислоты. Фридман, Тропареский (Alquilación de bases purinicas y de sacarina por acción de los esteres del ácido *p*-toluen sulfónico. Frydman Benjamin J., Troparesky Alejandro, An. Asoc. quim. argent., 1957, 45, № 2, 79—83 (исп.; рез. англ.))

К 2,4 г NaOH в 300 мл воды последовательно добавляют 10 г теофиллина, 100 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  и 11,3 г  $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{CH}_3$  (I), кипятят 4 часа, обрабатывают  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{CHCl}_3$  извлекают кофеин (II), выход 81%. Аналогично проводят алкилирование других пуриновых соединений (приведены исходное в-во, продукт алкилирования, выход в %): теобромин, II, 85; ксантин, II, 62; теобромин, этилтеобромин (здесь и далее этилирование проводится посредством  $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{C}_2\text{H}_5$ ), 65; теофиллин, этилтеофиллин, 61; ксантин, триэтилксантин, 50. К 10 г Na-соли сахараина в 80 мл кипящего спирта прибавляют 7,7 г I, кипятят 2 часа, выделяют N-метилсахарин, выход 85%. Аналогично получают N-этилсахарин, выход 82%.

С. Завьялов  
39785. Алкалоиды *Mesembryanthemum tortuosum* L. Бодендорф, Кригер (Über die Alkaloide von *Mesembryanthemum tortuosum* L. Bodendorf K., Krieger Werner), Arch. Pharmazie, 1957, 290/62, № 10, 441—448 (нем.)

3 кг южноафриканского растения *Mesembryanthemum tortuosum* L. экстрагируют спиртом. Выделяют: мезембрин (I)  $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{O}_3\text{N}$  (I) в виде хлоргидрата (XГ), выход 22 г, т. пл. 199—201° (из *изо*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ -сп.); мезембрин  $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{O}_3\text{N}$  (II) в виде XГ, выход 6,5 г, т. пл. 179—181° (из *изо*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ -сп.); новый алкалоид ханнан  $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}$  (III), выход 0,6 г, т. пл. 179—180°. I и II содержат по две  $\text{CH}_3\text{O}$ - и одной  $\text{CH}_3$ -группе. Наличие HO-группы в I и II не подтвердилось. III является фенольным основанием. I, II и III оптически неактивны. ИК-спектры XГ I и II в  $\text{CCl}_4$  сходны. ИК-спектр XГ I содержит полосы 5,83 (СО-группа) и 6,25, 6,32 и 6,64 (ароматич. система); ИК-спектр XГ II — полосу 5,95 (СО-группа). Сдвиг в область длинных волн указывает на сопряжение с С=С-связью или с ароматич. системой. I при кипячении с 0,5 н. спирт. КОН (2 часа) не изменяет-

ся; с  $\text{CH}_3\text{J}$  дает йодметилат. (IV), т. пл. 162—164° (из *изо*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ). Из IV при гофманском расщеплении образуется неидентифицированный продукт. I при гидрировании над  $\text{PtO}_2$  (25 часа, 760 мм, р) присоединяет 1 моль  $\text{H}_2$ , давая соответствующий спирт — мезембринол (V), выход 73,3%, т. пл. 142° (из этилацетата). V образуется также при гидрировании II (2 моля  $\text{H}_2$ ), выход 66,6%. Из I получен оксим, выделенный в виде XГ, выход 80%, т. пл. 234—235°. Оксим I подвергается бекманской перегруппировке при действии полифосфорной к-ты (20 мин., 120—130°) с образованием в-ва с основными свойствами, выход 15%, XГ, т. пл. 144° (из *изо*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ). I при щел. плавлении (2 часа, 245°) дает небольшое кол-во летучего основания; пикрат, т. пл. 203°, и  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ . При дегидрировании I над Se получено некристаллизующееся масло; при озонировании II получены только аморфные продукты расщепления. II восстанавливается  $\text{LiAlH}_4$  до мезембринола (VI), выход 62%, т. пл. 112° (из этилацетата-*изо*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ). VI при гидрировании над  $\text{PtO}_2$  дает V.

Е. Цветков  
39786. Изучение веществ, выделенных из *Rhizoma Nupharis*. XI. Синтез нуфарандиовой кислоты. Арата, Судзук, Ясуда. XII. О третьем алкалоиде из этого растения (нуфарамине). Арата, Охаса (Arata Joschio, Suzuki Tetuo, Yasuda Hisako, Ohashi Fsumoto), Якугаку заасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1957, 77, № 7, 790—791; 792—793 (японск.; рез. англ.)

XI. Предложенное ранее строение нуфарандиовой к-ты (I), полученной из деоксинупаридина, подтверждено синтезом из 4,8-диметилнонановой к-ты (II) (см. сообщение X, РЖХим, 1958, 14662). Восстанавливают 2,4 г II в 100 мл эфира 0,7 г  $\text{LiAlH}_4$  1 час при 20°, получают 2,2 г 4,8-диметилнонанол-1, т. кип. 129°/26 мм, который после нагревания 5 час. с 0,3 г P и 2,5 г  $\text{Br}_2$  в 5 мл петр. эфира дает 1,8 г 1-бром-4,8-диметилнонана, т. кип. 122°/20 мм. В результате конденсации 1,7 г последнего с 1,8 г триэтилового эфира (ТЭ) этантикарбоновой к-ты ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  из 3 мл спирта и 0,2 г Na, 5 час. кипячение) получают 1,6 г ТЭ 6,10-диметилдудекантрикарбоновой-1,2,2 к-ты (III к-та), т. кип. 174—176°/2 мм. При омылении (2 часа) 1,5 г ТЭ III 15 мл 10%-ного р-ра КОН в спирте и подкислении получают III, т. пл. 160°; S-бензилтиурониевая соль, т. пл. 143—145° (из ацетона). Нагревают 0,5 г III 3 часа при 200°, получают ангидрид I, т. кип. 165—173° (т-ра бани)/2 мм. В результате нагревания (2 часа) последнего с 0,5 н. спирт. КОН при 100° получают I.

XII. Из *Nuphar japonicum* DC. выделен новый алкалоид — нуфарамин  $\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{N}$  (IV), масло, т. кип. 130—134°/1 мм,  $[\alpha]_D^{25} -35,04^\circ$  (хлф.); пикролат, т. пл. 167,5—168°. Вторичный амин с  $\text{CH}_3\text{J}$  дает йодметилат N-метил-IV, т. пл. 203,5° (из ацетона), с  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  и  $\text{CH}_3\text{COONa}$  — диацетат-IV, т. кип. 166—169°/0,25 мм. По данным ИК-спектра IV содержит фурановый цикл и OH-группу. Предполагается наличие 2  $\text{CH}_3$ -групп. Приведены ИК-спектры (кривые) IV и дезоксинупаридина.

Н. Швецов  
39787. Синтез L-сорбозы и L-аскорбиновой кислоты, меченных  $\text{C}^{14}$ . Фраш, Исебелл (Synthesis of  $\text{C}^{14}$  labeled L-sorbose and L-ascorbic acid. Frush H. L., Isbell H. S.), J. Res. Nat. Bur. Standards, 1957, 59, № 4, 289—292 (англ.)

Синтез L-аскорбиновой-[6- $\text{C}^{14}$ ] к-ты (I) осуществлен по следующей схеме: D-глюконат-[1- $\text{C}^{14}$ ] Ва (II) → сорбит-[6- $\text{C}^{14}$ ] (III) → L-сорбоза-[6- $\text{C}^{14}$ ] (IV) → диизопропилиден-L-сорбоза-[6- $\text{C}^{14}$ ] (V) → K-соль диизопропилиден-2-кето-L-гулоновой-[6- $\text{C}^{14}$ ] к-ты (VI) → I. Общий выход I при расчете на IV 41,5%. Водн. р-р II с актив-

162—164  
расщепле-  
продукт  
60 мм, 7)  
тствующий  
т. пл. 142  
гидрирова-  
получен  
%, т. пл.  
кой пере-  
кой к-ты  
основны-  
изо-С<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-  
дает не-  
ат, т. пл.  
Se полу-  
нировании  
расщепле-  
бренниона  
-изо-С<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-

ностью 1,756  $\mu$ кюри пропускают через колонку с катионообменной смолой, фильтрат и промывные воды упаривают в вакууме до сиропа; добавляют 2-этоксиганол (VII) и упаривают в струе воздуха (8—10 раз в течение 3 недель) до превращения в кристаллич. D-глюконо-8-лактон-[1-C<sup>14</sup>] (VIII). Восстановление VIII в водн. р-ре борной к-ты, в присутствии амберлита IR-120, действием 0,3 молярного р-ра NaBH<sub>4</sub> приводит к некристаллич. III с активностью 1,566  $\mu$ кюри, выход 89,2% (см. РЖХим, 1957, 41211). Неочищ. III окисляют с помощью *Acetobacter suboxydans* до IV с активностью 1,076  $\mu$ кюри, выход 68,7%. При р-ции IV (активность 777  $\mu$ кюри) в ацетоне с конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> получают V с активностью 660  $\mu$ кюри, выход 84,9% (см. Слободин Я. М., Ж. общ. химии, 1947, 17, 845). Окисление V (активность 128  $\mu$ кюри) р-ром KMnO<sub>4</sub> в среде КОН приводит к VI с активностью 121  $\mu$ кюри, выход 94,5%. Превращение неочищ. VI в I проведено двумя способами; лучшие результаты получены при действии конц. HCl и VII на VI (1 неделя, 40°, в среде N<sub>2</sub>), выход I 84,5%.

А. Лютенберг

39788. Синтезы каротиноидов. XXI. Синтез эшшольксантина. Энчель, Карпер (Carotinoidsynthesen XXI. Synthese des Eschscholtzanthins. Entschel R., Kagger P.), Helv. chim. acta, 1957, 40, № 6, 1809—1811 (нем.)

Разработан метод дегидрирования физалиена (I) действием бромсукцинимиды (II) в дипальмитат эшшольксантина (III), цел. омылением которого получен эшшольксантин (IV). К охлажд. до -18° р-ру 0,5 г I в 40 мл CHCl<sub>3</sub> прибавляют в токе N<sub>2</sub> р-р 85 мг II в 25 мл CHCl<sub>3</sub> (-18°, 30 сек.) и 250 мг N-этилморфолина и 2 мл CHCl<sub>3</sub> (т-ра -12°). Реакционную массу кипятят 15 мин., охлаждают до ~20°, разбавляют петр. эфиром, промывают 0,1 н. HCl, водн. р-ром NaHCO<sub>3</sub> и водой. Остаток после удаления р-рителя переносят в 10 мл C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> + 10 мл петр. эфира и хроматографируют на Ca(OH)<sub>2</sub> + целит (3:1), проявляют C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> + петр. эфир (1:1) + 5% ацетона, затем еще 3% ацетона и вымывают эфиром + CH<sub>3</sub>OH (9:1). Получают III, выход 26 мг, т. пл. 111—113° (из бзл. + CH<sub>3</sub>OH). К р-ру 22 мг III в небольшом кол-ве C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> прибавляют 4 мл 15%-ного р-ра КОН в CH<sub>3</sub>OH, 2 мл C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> и нагревают смесь (15 мин., 50°). Р-р упаривают в токе N<sub>2</sub>, разбавляют эфиром, промывают водой. После удаления р-рителя остаток переносят в C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> + CH<sub>3</sub>OH, выделяют IV, выход 11,4 мг, т. пл. 189—191°, смешанная проба с природным в-вом депрессии не дала, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> +290° ± 50°; (хлф). Приведена таблица распределения зон на хроматограмме. УФ-спектральные данные зон и кривая УФ-спектра IV. Сообщение XX см. РЖХим, 1958, 4783.

Г. Воробьева

39789. Синтез рибофлавинсерной кислоты. Такахаши, Яги, Эгами (Takahashi Noriko, Yagi Kunio, Egami Fujio), Нихон катаку дааси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 9, 1287—1289 (японск.)

При действии на р-р рибофлавина в C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N хлорсульфоновой к-ты в CHCl<sub>3</sub> при 40° (5—6 час.) образуется смесь рибофлавинмоносерной к-ты (I) и рибофлавинтетрасерной к-ты (II); соотношение I:II зависит от условий р-ции. I и II разделены хроматографией на целлюлозе (р-ритель C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>OH-сп.-вода, 3:1:1). I является 5'-моносерной к-той. I и II характеризованы УФ-спектрами, поведением при хроматографировании на бумаге. I выполняет роль ингибитора по отношению к рибофлавиному (РЖХимБх, 1957, 11887).

Ким Су Ен

39790. Реакция тиамина с солями пировиноградной кислоты. Фрай, Инграм, Уэстхеймер (The thiamin-pyruvate reaction. Fry K., Ingraham

L. L., Westheimer F. H.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 19, 5225—5227 (англ.)

Найдено эксперим. подтверждение того, что ферментативное декарбоксилирование (ДК) CH<sub>3</sub>CO-COONa (I), которое имеет место под влиянием катализ. действия тиамина (II), не связано с диссоциацией одного из водородов CH<sub>2</sub>-мостика II и, следовательно, с промежуточным образованием соответствующего аниона (T<sup>-</sup>). Опыты проводились в среде D<sub>2</sub>O (основание II было выделено из хлоргидрата хлорида действием 2 экв NaOD) при pH 9 (50°, 6 час.), II расщепляли добавлением NaDSO<sub>3</sub> (18°, 24 часа); предполагаемый обмен H из CH<sub>2</sub>-мостика II на D, который должен был бы происходить в случае наличия T<sup>-</sup> в реакционной массе, исследовался путем определения кол-ва D в выкристаллизовавшейся после ДК 5-(2-метил-4-аминопиримидин)-метансульфоновой к-ты (III), которую кристаллизовали из D<sub>2</sub>O и превращали в Na-соль действием NaDCO<sub>3</sub> в D<sub>2</sub>O. Р-р Na-соли III в воде повторно упаривали в вакууме при 0° досуха с целью обмена D из NH<sub>2</sub>-группы на H, после чего производили определение кол-ва D, которое оказалось очень малым и не отличалось от контроля (опыты без II). Исследование ядерного магнитного резонанса р-ра Na-соли III в D<sub>2</sub>O показало отсутствие обмена H на D в ее CH<sub>2</sub>-группе, этим исключило вероятность обмена D на H во время упаривания р-ра Na-соли III в воде и таким образом свидетельствовало об отсутствии T<sup>-</sup> в процессе ДК I в присутствии II. Е. Головинская

39791. Актидион. I. Синтез глутаримидной части. Филлипс, Ачителли, Мейнуолд (Actidione. I. The synthesis of the glutarimide moiety. Phillips Donald D., Acitelli Mario A., Meinwald Jerrold), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 13, 3517—3519 (англ.)

2',6'-дикетопиперидил-(4')-ацетальдегид (I), представляющий интерес как исходное соединение для синтеза антибиотика актидиона, получен по схеме: CH<sub>3</sub>COOCH=CHCH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub> (II) + NCCCH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub> (III) → CH<sub>3</sub>COOCH<sub>2</sub>CH(CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>)CH(COOCH<sub>3</sub>)CN (IV) → CH<sub>2</sub>CONHCOSCH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>COOH (V) → I. IV омылен до

метантриуксусной к-ты (VI), из которой получен ангидрид 2',6'-дикетотетрагидрофуранил-(4')-уксусной к-ты (VII). К смеси 50 мл CH<sub>3</sub>OH (VIII), 79,2 г III и 63,2 г II прибавляют 18 капель NaOCH<sub>3</sub> (из 0,9 г Na и 30 мл VIII) и кипятят 12 час., прибавляя каждые 2 часа 18 капель NaOCH<sub>3</sub> до pH > 7. Через 12 час. смесь нейтрализуют CH<sub>3</sub>COOH, отгоняют VIII в вакууме и перегоняют IV, выход 60%, т. кип. 162—165°/2,5 мм, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4521. 30 г IV в 100 мл конц. HCl перемешивают 1 час, смесь выливают в 100 мл воды и р-р упаривают (~50 мм). Остаток экстрагируют 200 мл безводн. ацетона и р-р упаривают до 20 мл, выход V 26—55%, т. пл. 172—173° (из ацетона-гексана). Кипячением (30 мин.) 8,6 г V и 30 г SOCl<sub>2</sub> или Na-соли V с SOCl<sub>2</sub> получают хлорангидрид V (IX), выход 66 и 33%, т. пл. 129—132°. 3,4 г IX гидрируют в кипящем толуоле над 0,3 г 10%-ного Pd/BaSO<sub>4</sub>, выход I 64%, т. пл. 122—123° (из ацетона-гексана); семикарбазон I, т. пл. 230—231° (из разб. сп.). 5,5 г IV нагревают (100°, 3 часа) с 50 мл конц. HCl и выделяют VI, выход 47%, т. пл. 115—118°. Смесь 1,9 г VI и 2 г (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub> нагревают (100°, 15 мин.) и упаривают в вакууме. Остаток растирают с ацетоном и получают VII, выход 0,6 г, т. пл. 150—151°. Приведены ИК-спектры I, V, VII, IX.

Г. Равдель

39792. Новый метод синтеза хлормидетина. Син Ци-и, Дэй Цянь-хуань, Лу Яо-тан, Кэсюэ тунбао, Научн. вестн., Scientia, 1957, № 10, 302 (кит.). При обработке хлорстирола (или бромстирола) CH<sub>2</sub>O

получен C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CHCHXCH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>O (I) (где X = Cl или Br)



с хорошим выходом. I в жидком аммиаке при высоком давлении и т-ре превращают в I ( $X = NH_2$ ) (II), т. кип. 133°/2 мм,  $n_D^{20}$  1,5479,  $d_4^{20}$  1,1533; хлоргидрат, т. разл. 178°; ацетильное производное, т. пл. 104,5—104,7°; бензойное производное, т. пл. 91,5—92°. При омылении II получено  $C_6H_5CHONCHNH_2CH_2OH$  (III), оксалат которого оказался идентичным оксалату *трео*-1-фенил-2-аминопропандиола-1,3. Оксалат III, т. пл. 217—217,2°. Из III через 4 стадии можно получить хлормидетин. I в присутствии  $H_2SO_4$  реагирует с этиленгликолем с образованием эфира, т. пл. 64—64,5°. Нахождение эфирной связи при OH-группе у C (1) или C (3) еще не установлено. Чань Чан-бай

39793. Синтез 4-аминоизоксазолидинона-3 (циклосерина) и некоторых аналогов. Платнер, Боллер, Фрик, Фюрст, Хегедюш, Кирхенштейнер, Майнони, Шлеппер, Шпигельберг (Synthesen des 4-Amino-3-isoxazolidinons (Cycloserin) und einiger Analoga. Plattner Pl. A. Bol-ler A., Frick H., Fürst A., Hegedüs B., Kirchensteiner H., Majnoni St., Schläpfer R., Spiegelberg H.), Helv. chim. acta, 1957, 40, № 5, 1531—1552 (нем.; рез. англ.)

Описан прямой синтез DL-, D- и L-циклосерина (I) и DL-, D-, L-*транс*- и DL-*цис*-5-метил-I (Ia), DL-*транс*- и DL-*цис*-5-этил-I (Ib); 5-н-пропил-I (Iв) и 5-фенил-I (Iг). I получен при действии оснований на DL-, D- и L- $CH_2(R)CH(NHR')COR''$  (IIa  $R = Cl$ ,  $R' = COCF_3$ ,  $R'' = NHOH$ ; б  $R = Cl$ ,  $R' = H$ ,  $R'' = NHOH$ ; в  $R = Cl$ ,  $R' = H$ ,  $R'' = OCH_3$ ; г  $R = OSO_2C_6H_4CH_3$ -n,  $R' = H$ ,  $R'' = NHOH$ ). Iг получена предварительным восстановлением на Pd-чернью II, где  $R = OSO_2C_6H_4CH_3$ -n,  $R' = Kбз$ ,  $R'' = NHOCH_2C_6H_5$  (IIд),  $COCF_3$ -группа омыляется 1 н.  $NH_4OH$ , не затрагивая I. Синтез Ia — г осуществлен из *эритро-трео*-аминокислотной пары  $ClCH(1)CH(NH_2)COR''$  (III а—г), где а  $R = CH_3$ ,  $R' = OCH_3$ ; б  $R = C_2H_5$ ,  $R' = OC_2H_5$ ; в  $R = n-C_3H_7$ ,  $R' = OC_2H_5$ ; г  $R = C_6H_5$ ,  $R' = OC_2H_5$ . Ia получен также из III (R =  $CH_3$ ,  $R' = NHOH$ ) (IIIд), DL-*трео*-(IV) и DL-*эритро*-CH ( $CH_3$ ) ( $OSO_2CH_3$ ) CH ( $NHCOOCH_2C_6H_5$ ) CONHOCH $2C_6H_5$  (IVa), которые при восстановлении образуют о-мезилтреонин и алло-треонингидроксамовые к-ты соответственно. Необходимые IIIа—г получены при действии  $PCl_5$  а в случае DL-*трео*-IIIг  $SOCl_2$  на соответствующие эфиры  $RCH(OH)CH(NH_2)COOR'$  (Va  $R = R' = CH_3$ ; б  $R = R' = C_2H_5$ ; в  $R = n-C_3H_7$ ,  $R' = C_2H_5$ ; г  $R = C_6H_5$ ,  $R' = C_2H_5$ ). При этом установлено, что замена OH-группы на Cl сопровождается вальденовским обращением (ВО). Получение IV и IVa происходит без изменения конфигурации. Замыкание Ia как из *эритро-трео*-пары IIIа, так и из пары IV—IVa, сопровождается всегда ВО. Таким образом из *трео*-IIIа и IV получен *транс*-Ia, а из *эритро*-IIIб и IVa получен *цис*-Ia. Порядок конфигурации в каждом случае установлен гидрированием Ia — г до соответствующих амидов  $RCH(OH)CHNH_2CONH_2$  (VIa—г), которые для сравнения получены также из соответствующих эфиров. Приведен удобный метод получения IIIб и IIIд размыканием  $RCH(Cl)CHCOOCONH$  (VIIa

$R = H$ , б  $R = CH_3$ ), которые образуются с высоким выходом при действии  $COCl_2$  на II ( $R = Cl$ ,  $R' = H$ ,  $R'' = OH$ ) (IIе) и III ( $R = CH_3$ ,  $R' = OH$ ) (IIIе) соответственно. Iг является соединением малоустойчивым и было получено следующим путем: II ( $R = OH$ ,  $R' =$  карбобензоксид,  $R'' = OH$ ) (IIж) с дициклогексилкарбодимидом (VIII) и  $C_6H_5CH_2ONH_2$  (IX) образует II ( $R = OH$ ,  $R' =$  карбобензоксид,  $R'' = NHOCH_2C_6H_5$ ) (IIз). Последняя с  $n-C_3H_7C_6H_4SO_2Cl$  (X) образует IIд, восстановление которого над Pd приводит к Iг. Установлено что величина  $R_f$  для *эритро*-изомеров  $RCH(OH)CH-$

$(NH_2)COOH$  (XIa  $R = CH_3$ , б  $R = C_2H_5$ , в  $R = n-C_3H_7$ , г  $R = C_6H_5$ ), их амидов VIa—г повсюду меньше, чем для их *трео*-изомеров и всегда меньше для *цис*-изомеров Ia—г. *Транс*-изомеры Ia—г несколько активнее, чем *цис*-изомеры, причем с увеличением заместителя активность понижается. В р-р 21,4 г D-алло-XIa в 200 мл кипящего  $CH_3OH$  пропускают 8 час.  $HCl$ , получают 27,5 г хлоргидрата (XГ) D-алло-Va, т. пл. 117—118° [из  $CH_3OH$ -этилацетата (XII)],  $[\alpha]_D^{20} = -22$  (с 0,9; вода). L-изомер,  $[\alpha]_D^{20} + 23$ . Аналогично из 70 г DL-*эритро*-XIб и 400 мл абс. спирта (2 часа) получают XГ DL-*эритро*-Vб, выход 87%, т. пл. 140—141° (из сп.-XII), оксалат, т. пл. 148—150°. XГ DL-*трео*-Vб масло; оксалат, т. пл. 158—159° (из сп.). Аналогично получают XГ DL-*эритро*-Vв, выход 93%, т. пл. 122—124° (из сп.-XII), XГ DL-*трео*-Vв масло; оксалат, т. пл. 158—160° (из сп.-XII). 11,69 г DL-*транс*-Ia гидрируют в спирте 0,5 г  $PtO_2$  и выделяют 7,2 г DL-алло-VIa, т. пл. 126—128° (из сп.). Перечисляются изомеры Ia—г и т. пл. в °C полученных VIa—г: *цис*-Ia, 115—116 (из  $CH_3CN$ ); *транс*-Iб, 88—90 (из сп.); *цис*-Iб, 101—102 (из сп.); *транс*-Iв, 102—104 (из сп.); *цис*-Iв, 111—113 (из сп.); *транс*-Iг, 112—113 (из  $CH_3CN$ ); *цис*-Iг, 118—120 (из XII). Из XГ метиловых эфиров DL-(в  $CHCl_3$ ) и D-серина (в 2-нитропропане) с  $PCl_5$  получают DL- и D-IVb соответственно. В 427 г  $PCl_5$  в 1,7 л  $CH_2Cl_2$  прибавляют (< 20°) 327 г XГ DL-алло-Va, перемешивают (~ 20°, 3 часа) и при -10° выделяют XГ DL-*трео*-IIIа, выход 74%, т. пл. 159—161°. Из XГ D-алло-Va при т-ре < 7° аналогично получают XГ D-IIIа, выход 57%, т. пл. 119—120° (из  $CH_3OH$ -XII),  $[\alpha]_D^{20} + 22$  (с 0,9; вода). Из XГ L-алло-Va получают XГ L-IIIа, выход 62%, т. пл. 118—119°,  $[\alpha]_D^{20} - 22$  (с 0,8; вода). Из XГ DL-IVb получают XГ DL-*эритро*-IIIа, выход 84%, т. пл. 169—172°. Из 99 г XГ Vб и 110 г  $PCl_5$  в 250 мл абс.  $CHCl_3$  (0°, затем 15°) эфиром выделяют DL-*трео*-IIIб-HCl, выход 90%, т. пл. 140—141° (из сп.). DL-*эритро*-IIIб-HCl масло; оксалат, т. пл. 122—123° (из сп.). DL-*эритро*-Vв-HCl дает DL-*трео*-IIIв-HCl, выход 92%, т. пл. 135—137° (из сп.-эф.). Из DL-*трео*-Vв-HCl получают DL-*эритро*-IIIв-HCl, густое масло. 179 г DL-*эритро*-Vв-HCl в 1,7 л  $CH_2Cl_2$  с 276 г  $PCl_5$  дают DL-*трео*-IIIг-HCl, выход 21%, т. пл. 170—172° (из  $CH_3CN$ -эф.). DL-*трео*-Vв-HCl в  $CHCl_3$  с  $SOCl_2$  кипятят 2 часа и выделяют DL-*эритро*-IIIг-HCl, выход 70%, т. пл. 176—177° (из сп.). 10 г DL-IIе прибавляют при ~ 0° к 24 г  $(CF_3CO)_2O$ , нагревают 10 мин. при 60° и выделяют IIг ( $R = Cl$ ,  $R' = COCF_3$ ,  $R'' = OH$  (IIи), выход 79%, т. пл. 68—70° (из бзл.-петр. эф.). Аналогично получают D- и L-IIи. DL-IIи в эфире с 12,5 г  $PCl_5$  (20°, 2 часа) дают XГ IIи, выход 82%, масло; анид, т. пл. 162—163° (из  $CH_3OH$ -воды); бензилоксамид, т. пл. 134—135° (из  $CH_3OH$ -воды). К 11,7 г хлорангидрида IIи в 150 мл эфира при 0° прибавляют по каплям 3 г  $NH_2OH$  и 50 мл диоксана, через 30 мин. фильтр упаривают в вакууме, взбалтывают с 100 мл воды, фильтрат смешивают с р-ром  $(CH_3COO)_2Cu$ , осадок в 200 мл спирта разлагают  $H_2S$  и выделяют IIа, выход 57%. Аналогично получают D- и L-изомеры. Из 50 г DL-IIе в 500 мл сухого диоксана и  $COCl_2$  (при 35°) получают DL-VIIа, выход 90%, т. пл. 136—137°. Из D-IIе,  $[\alpha]_D^{20} + 15$  (с 7; вода), получают D-VIIа, выход 66%, т. пл. 120—122°,  $[\alpha]_D^{20} + 29$  (с 2; XII). К 60 г DL-VIIа в 400 мл спирта при 5° прибавляют р-р из 55,6 г  $NH_2OH \cdot HCl$ , 200 мл воды, 80 г  $(C_2H_5)_3N$  и 200 мл спирта при 0°, отделяют DL-IIб, выход 91%, т. пл. 106—107° (разл.). Аналогично из D-VIIа получают D-IIб, выход 49%, т. пл. 89—90° (разл.).  $[\alpha]_D^{20} - 22,8$  (с 1; 1 н. HCl). Из 40 г DL-*эритро*-IIIа т. пл. 180°, в диоксане при 35—50° с  $COCl_2$  получают VIIб, выход 95%, т. пл. 85—86° (из XII-петр. эф.). Из DL-*трео*-IIIе (т. пл. 155°) получают VIIб, выход

$R = n-C_4H_9$ , меньше, чем у *цис*-изомера, активнее замещенные алло- $XIa$  и  $с. HCl$ ,  $п- Va$ , т. пл.  $[α]_D^{25} = -22$  (из спирта), точно из  $70^\circ$  получают  $XI$  из  $с. HCl$ , масло; омыло получают (из  $с. HCl$ ,  $158-160^\circ$ ) в широком  $VIa$ , т. пл.  $115-116^\circ$  (разл.),  $б, 101-102^\circ$  (разл.),  $в, 111-112^\circ$  (разл.),  $г, 118-119^\circ$  (разл.) (в  $CHCl_3$ ). Получают  $DL$ -*трео*- $XV$  из  $CH_3SO_2Cl$  при  $0^\circ$  получают  $IVa$ , выход 90%, т. пл.  $127-128^\circ$  (из толуола). Аналогично получают  $IV$ , выход 56%, т. пл.  $110-111^\circ$  (из абс. сп.). а)  $K 27,7$  г  $DL$ - $IIb$  в 80 мл воды прибавляют (20-34, 1 час) 56,8 мл  $(C_2H_5)_3N$ , при  $0^\circ$  фильтрат подкисляют 20%-ной  $HCl$  до  $pH 6,1$ , прибавляют 800 мл абс. спирта, получают  $DL$ - $I$ , выход 74%. Аналогично получают  $D$ - $I$ , выход 39%, т. пл.  $156^\circ$  (разл.).  $[α]_D^{116} + 116^\circ$  (с 1; вода). б)  $K 175$  г  $NaOH$  в 375 мл воды при  $-5^\circ$  прибавляют 122 г  $NH_4OH \cdot 1/2 \cdot H_2SO_4$  и затем порциями 174 г  $DL$ - $IIe \cdot HCl$  при  $0^\circ$ , оставляют на 3 часа при  $0^\circ$  и на 1 час при  $30^\circ$ , подкисляют при  $-10^\circ$  до  $pH 5,6$  спирт.  $HCl$ , тотчас выливают в 210 г холодного  $(C_2H_5)_3N$ , и выделяют  $DL$ - $I$ , выход 62%. Аналогично из  $NH_4OH \cdot HCl$  и  $DL$ -*трео*- $IIIa \cdot HCl$  выделяют  $DL$ -*транс*- $Ia$  через поглощение на амберлите JR-120 с последующим вымыванием 0,2 н.  $NH_4OH$ , выход 45%, т. пл.  $\sim 160^\circ$  (разл.). Из  $DL$ -*эритро*- $IIIa \cdot HCl$  получают  $DL$ -*цис*- $Ia$ , т. пл.  $\sim 160^\circ$  (разл.). Из  $D$ -*трео*- $IIIa \cdot HCl$  получают  $D$ - $Ia$ , выход 56%,  $[α]_D^{159} + 159^\circ$  (с 1; 1 н.  $NaOH$ ). Из  $L$ -*трео*- $IIIa$  получают  $L$ - $Ia$ , выход 42%,  $[α]_D^{157} - 157^\circ$  (с 1; 1 н.  $NaOH$ ).  $D$ - и  $L$ - $Ia$  не имеют четкой  $t$ -ры разложения. Из  $DL$ -*трео*- $IIIb \cdot HCl$  аналогично получают  $DL$ -*транс*- $Ib$ , выход 27%, т. пл.  $165^\circ$  (разл.; из абс. сп.).  $DL$ -*цис*- $Ib$ , выход  $\sim 10\%$ , т. пл.  $171^\circ$  (разл.; из абс. сп.). Из  $DL$ -*трео*- $IIIв \cdot HCl$  получают  $DL$ -*транс*- $Iв$ , выход 22%, т. пл.  $173^\circ$  (разл.; из сп.). Из 7,55 г неочищ.  $DL$ -*эритро*- $IIIв \cdot HCl$  получают 0,4 г  $DL$ -*цис*- $Iв$ , т. пл.  $160^\circ$  (разл.; из сп.).  $K 44$  г  $NaOH$  в 190 мл воды и 20 мл  $CH_3OH$  прибавляют при  $-3^\circ$  26 г  $NH_4OH \cdot HCl$ , затем 66 г  $DL$ -*трео*- $IIIг \cdot HCl$  и далее, как описано для  $Ia$ , выделяют  $DL$ -*транс*- $Iг$ , выход 13,5%, т. разл.  $> 200^\circ$  (из абс. сп.).  $K 87,5$  г  $NaOH$  в 35 мл воды и 350 мл  $CH_3OH$  прибавляют  $p$ - $52$  г  $NH_4OH \cdot HCl$  в 15 мл воды и 150 мл  $CH_3OH$  при  $-3^\circ$ , затем при  $0^\circ$  132 г  $DL$ -*эритро*- $IIIг \cdot HCl$  и выделяют  $DL$ -*цис*- $Iг$ , выход 18,7%, т. пл.  $160-163^\circ$  (из абс. сп.). Приведены данные УФ-спектров для *транс*- и *цис*- $Ia$  — в. М. Линькова

39794. Изучение антибиотиков и родственных им соединений. V. Синтез 5-метиленициклопентанонкарбоновой-3 кислоты, изомера саркомцина с противоопухолевым действием. Умэдзавэ, Киносита (Studies on antibiotics and related substances. V. Synthesis of 5-methylenecyclopentanone-3-carboxylic acid, an antitumor isomer of sarkomycin. Umezawa Su-

mio, Kinoshita Mitsuhiro), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, 30, № 3, 267-271 (англ.)

Описан синтез 5-метиленициклопентанонкарбоновой-3 к-ты (I) и метилового эфира (MЭ) этой к-ты (II). Приготовленная по описанной ранее методике (Кау F. W., Perkin W. H., J. Chem. Soc., 1906, 1646) циклопентанонкарбоновая-3 к-та (III) при р-ции Манниха с  $CH_2O$  и  $(CH_3)_2NH \cdot HCl$  образует хлоргидрат 5-(диметиламинометил)-циклопентанонкарбоновой-3 к-ты (IV), который при обработке  $CH_3OH$ , насыщ.  $HCl$ , образует хлоргидрат MЭ IV (V). При вакуум-перегонке V превращается в II, при гидролизе которого получают I. Структура I подтверждена образованием при каталитич. гидрировании II MЭ 5-метиленициклопентанонкарбоновой-3 к-ты (VI), гидролизованного в 5-метиленициклопентанонкарбоновую-3 к-ту (VII). При озонировании I и II выделен  $CH_2O$ . Каталитич. гидрирование MЭ 5-(диметиламинометил) - циклопентанонкарбоновой-3 к-ты (VIII), полученного при обработке  $V NH_4CHCl_2$ , дает VI. Приведены данные и кривые ИК- и УФ-спектров I и VII. ИК-спектр I идентичен ИК-спектру саркомцина. I и II обладают значительной антибактериальной активностью; II показывает и антиопухолевую активность. Смесь 5 г III и 3,2 г  $(CH_3)_2NH \cdot HCl$  нагревают на водяной бане, прибавляют 1,18 г параформа, перемешивают 3 часа при  $75-80^\circ$  и упаривают в вакууме. Образующийся сироп растворяют в горячем асб. спирте и при вымораживании получают IV, выход 23%, т. пл.  $147-148^\circ$  (разл.; из  $CH_3OH$ ). Смесь 2 г III, 1,2 мл 39%-ного  $CH_2O$  и 1,27 г  $(CH_3)_2NH \cdot HCl$  нагревают 4 часа при  $75^\circ$ , упаривают в вакууме, остаток растворяют в 10 мл абс. спирта при осторожном нагревании, вымораживают и получают IV, выход 14%, т. пл.  $146-147^\circ$ . Смесь 1,7 г IV и 80 мл абс.  $CH_3OH$  насыщают сухим  $HCl$ , через 12 час. удаляют  $CH_3OH$  в вакууме при  $40^\circ$ , остаток высушивают в эксикаторе, растворяют при осторожном нагревании в небольшом кол-ве  $CH_3OH$  и высаживают абс. эфиром V, выход 1,6 г, т. пл.  $143-143,5^\circ$  (разл.; из  $CH_3OH$  и эф.). 0,7 г V нагревают при  $145-150^\circ$  и 0,005 мм и получают II, выход 76%, т. пл.  $24-27^\circ$ , при стоянии полимеризуется. В р-ре 266 мг II в 10 мл этилацетата (ЭА) пропускуют в течение 19 мин. при  $0^\circ$ , со скоростью 500 мл/сек, смесь  $O_3$  и  $O_2$  (2%  $O_3$ ), прибавляют 10 мл воды и 300 мг  $Zn$ -пыли, кипятят 30 мин.,  $p$ -р фильтруют в  $p$ -р 300 мг демедона в 10 мл спирта. При разбавлении полученного  $p$ -ра 20 мл воды образуется димедоновое соединение формальдегида (IX), выход 31%, т. пл.  $187-189^\circ$  (из 80%-ного сп.). Смесь 997 мг II, 20 мл 1,5 н.  $H_2SO_4$  и 3 мг гидрохинона перемешивают 3 часа при  $25-27^\circ$ , прибавляют насыщ.  $p$ -р  $NaHCO_3$  до  $pH 2,0$ , экстрагируют ЭА ( $3 \times 10$  мл) и после обычной обработки выделяют I, выход 83%, т. пл.  $67-74^\circ$  (после обработки воды.  $p$ -ра  $NaHCO_3$  и экстрагирования ЭА).  $p$ -р 200 мг I в 10 мл ЭА обрабатывают  $O_3$ , как описано выше для II, и выделяют IX, выход 28%.  $p$ -р 335 мг II в 2,5 мл  $CH_3OH$  встряхивают с 30 мл  $PtO_2$  в атмосфере  $H_2$ , через 15 мин. поглощается 59 мл  $H_2$  ( $32,2^\circ$ , 754 мм);  $p$ -р фильтруют, упаривают в вакууме и получают VI, выход 77%, т. кип.  $89-95^\circ/3$  мм. Смесь 558 мг VI и 1,5 мл 10%-ного  $p$ -ра  $NaOH$  перемешивают 1 час при  $\sim 20^\circ$ , подкисляют 1,5 н.  $H_2SO_4$  до  $pH 2,6$ , насыщают  $(NH_4)_2SO_4$ , экстрагируют эфиром и получают VII, выход 66,8%, т. кип.  $125-130^\circ$  (баня)/0,3 мм; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл.  $141-143^\circ$ . К смеси 710 мг V и 5 мл  $CHCl_3$  прибавляют 2,46 мл 1,23 н.  $p$ -ра  $NH_3 \cdot CHCl_3$ , отделяют  $CHCl_3$ -слой от  $NH_4Cl$  и получают VIII, выход 135 мг, т. кип.  $78-85^\circ$  (баня)/0,1 мм; при р-ции с избытком  $CH_3I$  образует метйодид (X), выход 100%, т. пл.  $213^\circ$  (разл.). Попытка расщепить X по Гофману не дала результата.  $p$ -р 135 мг VIII в 1,5 мл  $CH_3OH$  встряхивают

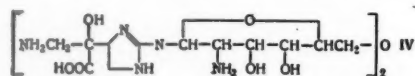


с 15 мг  $\text{PtO}_2$  в атмосфере  $\text{H}_2$ ; за 20 мин. поглощается 25 мл  $\text{H}_2$  (26°, 754 мм). После обычной обработки получают VI, выход 95 мг; гидролиз полученного VI при помощи 10%-ного р-ра NaOH дает VII, выход 45 мг. Сообщение IV см. РЖХим, 1957, 74573.

М. Бурмистрова

**39795. Структура соединения А, продукта гидролиза розеоэтрицина А. Гото, Хирата, Хосоя, Комацу** (Structure of compound A, a hydrolysis product of roseothricin A. Goto Toshio, Hirata Yosimasa, Hosoya Seigo, Komatsu Nobuhiko), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, 30, № 3, 304—305 (англ.)

Установлено строение соединения А — продукта кислого гидролиза розеоэтрицина А (I). При гидролизе I образуются, как было показано ранее (РЖХим, 1955, 14114; 1956, 6959),  $\beta$ -лизин, розеоин (II) и соединение (III), хлоргидрат, т. пл. 145—155°. По данным ИК-спектра и хроматографии на бумаге, а также по аналитич. данным III является стереоизомером глю-



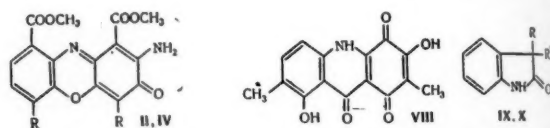
козамина. Выделенное при кислом гидролизе I соединение А (IV), т. разл. 215—220°, 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 192—196° (разл.), по аналитич. и спектральным данным является продуктом конденсации II и III в отношении 1:1 с выделением  $3\text{H}_2\text{O}$ . Данные окисления IV  $\text{HJO}_4$  и ряд качеств. р-ций подтверждают наличие в нем N-гликозидной связи. Отсутствие в IV  $\text{CH}_3\text{CO}$ -группы подтверждается его устойчивостью по отношению к к-там: при нагревании IV с конц. HCl в течение 22 суток при 34° заметного гидролиза не происходит; при нагревании IV с 20%-ной HCl при 50° за 11 суток гидролиз происходит на 15%. На основании вышеизложенного и данных ИК-спектра авторы приписывают IV приводимую ф-лу.

М. Бурмистрова

**39796. Актиномицин. Часть III. Реакция актиномицина со щелочью. Анджал, Буллок, Хандгер, Хауэлл, Джонсон** (Actinomycin. Part III. The reaction of actinomycin with alkali. Angyal S. J., Bullock E., Hanger W. G., Howell W. C., Johnson A. W.), J. Chem. Soc., 1957, April, 1592—1602 (англ.)

Описаны образование, выделение и очистка актиномицина В (I). Поскольку все актиномицины имеют одинаковый хромофор, авторами с целью изучения хим. природы последнего использован кристаллич. I. При действии щелочи на спирт. р-р I происходит обесцвечивание I. Р-ция протекает 30 мин., что позволяет следить за ней по спектральным изменениям р-ра. Установлено, что в данном случае протекает р-ция второго порядка. Изучены спектральные изменения р-ра в ходе р-ции. Подобные спектральные изменения наблюдаются также у деаминоактиномицина В деаминоактиномициновой к-ты (образующейся при длительном взаимодействии I со щелочью), диметилового эфира актиномицина (II), синтезированного из 3-метокси-2-нитро-*n*-толуиловой к-ты (III) и у диметилового эфира 2-амино-3-оксофеноксазиндикарбоновой-1,9 к-ты (IV). Поэтому авторы предполагают, что эта р-ция является характерной для феноксазинона-3 и, возможно, сопровождается разрывом кислородного мостика гетероциклич. ядра с образованием 2,2-диоксихинонанила. Обратный процесс под влиянием к-ты протекает в две стадии: замыкание кольца и выделение молекулы воды. При метилировании щел. р-ра 2-амино-IV (V) диметилсульфатом получено в-во

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$  (VI), спектр которого соответствует хинонанилу. Так как изатин (VII) также обесцвечивается под влиянием щелочи и подобно I образует при окислении 7-метилбензоксазолон-4-карбоновую к-ту, предположено, что VII или его производное является частью хромофора I. В работе приводятся ряд данных, указывающих на сходство и различие спектральных изменений VII и I. С целью установления характера связи хинонного кольца и VII в молекуле актиномицина (деспептидоактиномицина) (VIII) (см. часть II, J. Chem. Soc., 1952, 2672) сделаны попытки синтезировать некоторые 3-оксиндиолитеновые производные, в которых связь осуществлена через  $\text{C}_{(3)}$ . Получены промежуточные соединения типа (IX) и (X), но попытки превратить их в искомые в-ва окончились неудачей. Подробно описаны условия выращивания культуры X-45. Большая часть I содержится в мицелии, из которого экстрагируют I 95%-ным спиртом. Спирто-водн. экстракт упаривают в вакууме при 30°, оставшуюся оранжевую эмульсию экстрагируют  $\text{C}_6\text{H}_6$ . После отгонки р-рителя из остатка выделяют 40 г кристаллич. I, т. пл. 250—253° (из сп.), который исследуют хроматографией на бумаге. Установлено наличие 4 окрашенных в-в, с  $R_f$  0,74, 0,38, 0,10 и 0,08, в соотношении 80—90, 10, 5 и < 1%. Комплекс I разделяют хроматографированием на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , обработанной 10%-ной  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Комплекс I (20 мг) вносят в колонку с  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и при промывании р-ром  $\text{CHCl}_3$  в  $\text{C}_6\text{H}_6$  сверху образуется оранжево-желтая полоса. При дополнительном хроматографировании на бумаге выделен чистый I ( $R_f$  0,74) (из сп.). 2,5 н. водн. NaOH (0,1 мл) добавляют к 50% водно-спирт. р-ру (5 мл) I (3 мг в 50 мл) и определяют поглощение в интервале от 344 до 444 мμ. Измерения проведены также при



II R =  $\text{CH}_3$ , IV R = H; IX R = OH, R' = O-оксифенил; X R + R' = 3-метил-2-кетодиклогенсиллен

добавлении иных кол-в NaOH. Приведена кривая спектральных изменений. 7,6 г III [приготовлена метилированием и нитрованием 3-оксис-*n*-толуиловой к-ты (XI)] и 22 г  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl}$  нагревают при 180—200° 45 мин. Охлажд. смесь вносят в 200 мл воды, экстрагируют эфиром, эфир отгоняют, получают 2-нитро-XI (XII), выход 94%, т. пл. 185,5—186,5° (из воды). Смесь 6,6 г XII, 4,1 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$ , 10 мл  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ , 0,5 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  кипятят 24 часа, по охлаждению и разбавлении водой (100 мл) экстрагируют эфиром, получают метиловый эфир XII (XIII), выход 76%, т. пл. 116—116,5° (из водн.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). 2,76 г XIII гидролизуют в 35 мл абс. спирта над скелетным Ni, разбавляют фильтрат 200 мл эфира, насыщают сухим HCl, выделяют хлоргидрат метилового эфира 3-окси-4-метилантрахиноновой к-ты (XIV), выход 93%, т. пл. 168—170° (разл.; из эф. сп.). К р-ру 2,5 г XIV в фосфатном буфере (3 л; pH 7,1) добавляют при 40—45° 7,65 г  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  в 300 мл воды; получен II, т. пл. 195—198° (из этилацетата). Аналогично получению XII из 3-метокси-2-нитробензойной к-ты получают 3-окси-2-нитробензойную к-ту (XV), т. пл. 172—174°. XV превращают в метиловый эфир (XVI), т. пл. 108—110° (из воды), аналогично получению XIII. Из XVI гидролизом получают метиловый эфир 3-оксидантрахиноновой к-ты (XVII); хлоргидрат, т. пл. 197° (разл.). Подобно II из XVII синтезируют IV, т. пл. 225—226° (из хлф., этилацетата). V готовят по методу Цинге

(Zincke, Hebebrand, Liefigs Ann. Chem., 1882, 226, 61), т. пл. 245° (из бал.). 500 мг V растворяют в 50 мл диоксана, разбавляют водой (50 мл), добавляют 30 мл водн. 2,5 н. NaOH, через 30 мин. отделяют выделившийся V (280 мг). Щел. р-р обрабатывают 7,8 г  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$  2 часа. После добавления 3 мл водн.  $\text{NH}_3$  ( $d$  0,88) р-р подкисляют HCl до pH 3, разбавляют водой (100 мл), экстрагируют  $\text{CHCl}_3$ , выделяют красное смолистое в-во, обрабатывают 10 мл 2 н. NaOH, фильтруют. При подкислении щел. р-ра выделяется VI, т. пл. 77° (разл.). Конденсацией изатин- $\alpha$ -хлорида и резорцина получают 5-окси-2-индоксиллинденинхлоргексадиен-3,5-он (из сп.). Из VII р-цией Гриньяра получены 3-о-метоксифенилдиоксиндол (XVIII), т. пл. 238° (из водн. сп.) и 3-п-метоксифенилдиоксиндол (XIX), т. пл. 180° (из сп.). Из 2,6-диметокситолуола получают (действием  $\text{Br}_2$  в  $\text{CHCl}_3$ ) 3-бром-2,6-диметокситолуол, т. кип. 147—149°/15 мм. Из него синтезируют 3-(2,4-диметокси- $m$ -толил)-диоксиндол, т. пл. 227° (разл.). 0,5 г XVIII растворяют в 10 мл лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , добавляют 1 г  $\text{SnCl}_2$  в 20 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 1 мл конц. HCl, нагревают на 80—90° 10 мин., продукт р-ции выливают в воду, получают 3-(о-метоксифенил)-оксиндол, выход 300 мг, т. пл. 148° (из водн. сп.). Таким же образом из XIX получают 3-(п-метоксифенил)-оксиндол, т. пл. 163—165° (разл.; из водн. сп.). Из соответствующего производного диоксиндола восстановленного получают 3-(2,4-динтокси- $m$ -толил)-оксиндол, т. пл. 162°. 5 г VII в 150 мл спирта кипятят со спирт. р-ром  $n$ -нитроанилина (5 г) 7 час., получают изатин- $\beta$ - $n$ -нитроанил, т. пл. 159°. 5 г VII, 3,9 г 2-метилциклогексана и 2 г пиперидина растворяют в сухом диоксане, через 24 часа после разбавления водой отделяют небольшое кол-во 3,3-дипиперидинооксииндола; через неделю выделяется 2,3-г 2-(3'-диоксииндолил)-6-метилциклогексана (XX), т. пл. 168° (из водн. сп.). 1 г XX суспендируют в 2 мл спирта, добавляют 0,5 мл конц. HCl, нагревают, выделяется 0,8 г X, т. пл. 142° (из водн. сп.). Приведены ИК- и УФ-спектры поглощения 5-окси-, 5-метокси-, 1-ацетил-5-метокси-, 7-метокси-1-метил-, 1-бензил-, 1-фенил-1-ацетилизатина.

М. Рабинович  
39797. **Актиномицин. Часть IV. Окислительное** расщепление актиномицина В. Буллок, Джонсон (Actinomycin. Part IV. An oxidative degradation of actinomycin B. Bullock E., Johnson A. W.), J. Chem. Soc., 1957, April, 1602—1607 (англ.).

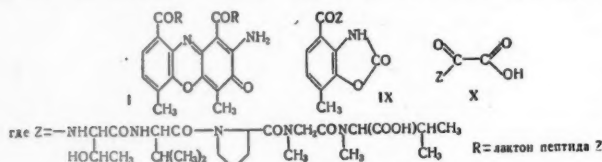
При окислении актиномицина В (I)  $\text{H}_2\text{O}_2$  в щел. среде выделена к-та  $\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{O}_{10}\text{N}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (II), содержащая все пять аминокислот, входящих в состав пептидной цепочки I. II содержит одну  $\text{COOH}$ -группу, УФ-спектр указывает на присутствие бензольного ядра и сходство со спектром 3-оксипиперидиновой к-ты. ИК-спектр указывает на наличие 5-членного  $\beta$ , $\gamma$ -ненасыщ. лактонного цикла. При кислотном гидролизе II после отделения аминокислот выделена другая кристаллич. к-та  $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_4\text{N}$  (III), УФ-спектр которой близок спектру исходной II. В III отсутствуют свободные OH- и  $\text{NH}_2$ -группы, но сохраняется лактонное кольцо II. ИК-спектр указывает на наличие двух соседних атомов N и отсутствие изолированных атомов N в бензольном ядре. Для доказательства строения III синтезированы две изомерные метилбензоксазолон-4-карбоновые к-ты: исходя из 2-( и 6-) метокси- $m$ -толуидина (IV) и (V) через 7-метокси-6- (и 4-) метилизатин (VI) и (VII) и соответственно 7-окси-6- (и 4-) метилизатин (VIII) и (IX) окислением  $\text{H}_2\text{O}_2$  в щел. среде получены 7-(и 5-) метилбензоксазолон-4-карбоновые к-ты (X) и (XI), из которых X оказалась идентичной III. Авторы считают, что р-ция образования бензоксазолоновых производных при окислении феноксазинонов-3 является общей, что подтвержде-

но окислением 2-аминофеноксазинона-3 (III) в бензоксазолон (XIII). Описанное окислительное расщепление является также ценным методом изучения пептидных групп разных актиномицинов. Спектральные определения проведены в спирте. Р-р 1,01 г I в 80 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$ , 100 мл 3%-ной  $\text{H}_2\text{O}_2$  в 0,75 н. NaOH кипятят один час, по охлаждении pH доводят разб. HCl до 3—4, разбавляют водой (250 мл), экстрагируют бутанолом, получают 0,86 г темной смолы. Хроматографированием на бумаге [пропанол-2,  $\text{NH}_3$ , ( $d$  0,88), вода (7:1:2)] установлено присутствие 4 пятен, флуоресцирующих в УФ-свете: R 1,0 (а), 0,75 (б), 0,45 (в) и 0,4 (г), из которых б флуоресцирует наиболее интенсивно, а не обладает кислым характером, остальные две — к-ты. Продукт окисления растворяют в ацетоне-этилацетате (70 мл, 1:9), отделяют нерастворившееся в-во, р-р экстрагируют насыщ. р-ром  $\text{NaHCO}_3$ . Водн. р-р подкисляют HCl, экстрагируют  $\text{CHCl}_3$  и бутанолом. Хроматографированием на бумаге установлено, что в этилацетате (ЭА) содержится в-во а, получено 125 мг. Из хлороформного экстракта выделяют 260 мг б, из бутанола получают 304 мг в, г и немного б. Фракцию б очищают методом противоточного распределения (ЭА, 0,1 М фосфатный буфер, pH 5,9) в 24 ячейках. Содержимое 2—13 ячеек смешивают, подкисляют, из слоя органич. р-рителя получают 90 мг II, т. пл. 233° (ЭА + петр. эф.).  $pK_a$  3,7 ( $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , вода, 1:9). 1 г продукта окисления I растворяют в 25 мл 6 н. HCl, нагревают 16 час. при 80° в атмосфере  $\text{N}_2$ . По охлаждении прибавлением  $\text{NaHCO}_3$  pH доводят до 4, экстрагируют бутанолом, выделяют 80—100 мг смолы, сублимируют, кристаллизуют из воды; снова сублимируют, получают 5 мг в-ва, после кристаллизации получают II, т. возг. 140°/0,5 мм (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) (не изменяется при подкислении разб. HCl). 100 мг XII растворяют в 10 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$ , обрабатывают щел. р-ром  $\text{H}_2\text{O}_2$  (1,5 мл 30%-ной  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; 3 мл 10%-ного NaOH; 10 мл воды) при 50°, реакционная смесь быстро обесцвечивается. После подкисления и охлаждения экстрагируют  $\text{CHCl}_3$ , получают 15 мг смолистого продукта, сублимацией при 140°/0,1 мм получают 2 мг XIII, т. пл. 140°. Из 2-метокси-3-нитротолуола восстановлением в спирте при 4 ат над скелетным Ni после насыщения HCl-газом выделяют 35 г хлоргидрата IV (IVa), т. пл. 112° ( $\text{CH}_3\text{OH}$ -эф.). Р-р 10 г IVa в 50 мл 3 н. HCl добавляют к водн. р-ру хлоральгидрата (9 г) и безводн.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (130 г в 120 мл воды) и смешивают с водн. р-ром 11 г  $\text{NH}_4\text{OH} \cdot \text{HCl}$ , доводят за 1 час до 90°, кипятят 10 мин., оставляют на 12 час., получают оксимино-ацетил-2-метокси- $m$ -толуидин, который добавляют к 56 г конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $d$  1,8) при 55°. Т-ра смеси поднимается до 80—90°, ее поддерживают 20 мин.; р-р выливают на лед, полученную суспензию экстрагируют эфиром, выделяют 3 г твердого в-ва, кристаллизуют из  $\text{CHCl}_3$ , сублимируют при 140°/0,5 мм, получают VI, т. пл. 169°. 0,89 г VI и 2,5 г  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl}$  нагревают 1 час при 210°, сплав обрабатывают водой отделяют осадок (А), р-р извлекают эфиром, остаток после отгонки последнего присоединяют к А и растворяют в 150 мл кипящего спирта, р-р очищают углем, отгоняют большую часть спирта, добавлением воды осаждают 0,6 г VIII, т. разл. 220°. К р-ру 0,15 г VIII в 4 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  прибавляют 1,5 мл 30%-ной  $\text{H}_2\text{O}_2$  в 13,5 мл 2,5%-ного NaOH; через 5 мин. подкисляют 2 н. HCl до pH 2, экстрагируют бутанолом, выделившееся в-во сублимируют при 160°/0,1 мм, кристаллизуют из воды, снова сублимируют, получают 0,1 г X, т. пл. 240° (разл.). УФ- и ИК-спектры идентичны спектру III. XI синтезирован аналогично X: из 4-метокси-3-нитротолуола получен V, т. пл. 45°; из V через оксимино-ацетильное производное получен VII, т. пл. 234°. Из



VII получен IX, т. пл. 269°. При окислении IX щел.  $H_2O_2$  выделена XI, т. возг. 185°/0,5 мм. М. Рабинович 39798. **Актиномицин. Часть V. Строение актиномицина D. Буллок, Джонсон (Actinomycin. Part V. The structure of actinomycin D. Bullock E., Johnson A. W.), J. Chem. Soc., 1957, July, 3280—3285 (англ.)**

При обработке актиномицина D (I) водн. р-ром  $Ba(OH)_2$  получают актиномицинол (дипептидоактиномицин) (II), идентичный продукту гидролиза других актиномицинов. При исследовании аминокислот, полученных гидролизом 1 моля I, выделены: 1,2 моля треонина (III), 2,0 моля саркозина (IV), 2,1 моля пролина (V), 2,1 моля валина (VI) и 2,1 моля N-метил-валина (VII). Авторы предполагают, что в I содержатся две пептидные цепочки, в которых гидроксильная группа III (который частично, в процессе омыления, разрушается) лактонизирована с конечной карбоксильной группой VII. При гидролизе I разб. метанолным NaOH раскрывается лактон с образованием актиномициновой к-ты D (VIII), в которой  $NH_2$ -группа ядра заменена на OH-группу. При действии на VIII  $(CH_3CO)_2O$  и пиридина выделены все составные аминокислоты, кроме VII, что указывает на то, что —COOH-группа VII является конечной. При окислении I щел. р-ром  $H_2O_2$  расщепляется хромофор с образованием двух пептидов (IX) и (X), каждый из которых содержит все пять аминокислот и неаминокислотный остаток: IX — 7-метилбензоксазолон-4-карбоновую к-ту, X — щавелевую к-ту. Пиролиз IX, X, так же как I, приводит к диоксинипиразину (XI), при гидролизе которого выделены IV и VII, что указывает на непосредственную связь последних в пептидной цепочке. Таким образом установлено строение IX и X и доказано, что I отличается от актиномицина  $C_3$  (РЖХим, 1957, 23186) тем, что в пептидных цепочках I вместо алдонизолейцина содержится VI. 2 г I растворяют в 75 мл кипящего спирта, обрабатывают насыщ. водн.



р-ром  $Ba(OH)_2$ . Отделенный осадок нагревают с 2 н. HCl, получают 200 мг II, спектр которого идентичен спектру актиномицинола B. 0,5 г I растворяют в 50 мл метанольного 1 н. NaOH, оставляют на 4 часа при 35°. После экстракции нейтрализованного р-ра  $CHCl_3$  и кристаллизации осадка из  $CHCl_3$ -этилацетата получают 440 мг VIII. 10 мг VIII, 0,5 мл пиридина и 1,25 мл  $(CH_3CO)_2O$  нагревают 6 час. при 135°. После гидролиза 6 н. HCl хроматографией на бумаге установлено наличие III, IV, V и VI. Те же к-ты получены при аналогичной обработке IX и X. 1 г I в 80 мл  $CH_3OH$  окисляют при ~20° 15 мл 30%-ной  $H_2O_2$ , 15 мл 10%-ного NaOH и 120 мл воды. Через 1 час прибавляют еще 15 мл 30%-ной  $H_2O_2$  и оставляют еще на 1 час. Экстрагируют бутанолом, упаривают, остаток обрабатывают 100 мл этилацетата и 100 мл воды. Из этилацетатного слоя выделяют (Johnson и др., J. Chem. Soc., 1952, 2672) IX, т. пл. 172—174°. Из водн. слоя после противоточного распределения получают X, т. пл. 92—94°. В результате гидролиза X 6 н. HCl в течение 6 час. при 110° получают III, IV, V, VI и щавелевую к-ту. 100 мг IX нагревают при 180—190°/0,2 мм, отгоняют 20 мг масла, из которого повторной сублимацией при 78°/0,1 мм получают 5 мг XI. При гидролизе XI 6 н. HCl при 110° (6 час.) получают IV и VII. При гидролизе в тех же условиях I и X также полу-

чают XI. При гидролизе IX и X 6 н. HCl при ~20° в течение 4,5 дней обнаружен в гидролизате только VII. При гидролизе IX 1 н. HCl в течение 2 час. при 100° найдены в гидролизате VII, V и следы IV и VI. На X в тех же условиях в течение 3 час. получены VII, V, IV и небольшие кол-ва VI и III. При гидролизе X 0,5 н. HCl при 100° в течение 2,5 часа обнаружены VII, V, IV и следы VI при отсутствии III.

39799. **Продукты обмена актиномицетов. Сообщения 9. Гранатицин. Корба, Этлингер, Гейман, Кльвода, Келлер-Ширлейн, Крадоффер, Манукян, Нейпп, Прелог, Рейсер, Ценер (Stoffwechselprodukte von Actinomyceten 9. Mitteilung. Granaticin. Corbaz F., Ettlinger L., Gümman E., Kalvoda J., Keller-Schierlein W., Kradolfer F., Manukian B. K., Neipp L., Prelog V., Reusser P., Zähner H.), Helv. chim. acta, 1957, 40, № 5, 1262—1269 (нем.)**

Из *Streptomyces olivaceus* (Waksman) Waksman und Henrici. выделено окрашенное антибиотич. в-во с лакмусо-подобными свойствами. Разделением методом противоточного распределения и последующей разделительной хроматографией получен кристаллич. темно-красный антибиотик — гранатицин (I). Мол. в. 443 ± 5 (определен рентгенографически), состав  $C_{22}H_{20}O_{10}$ . Найдены две  $\equiv C-CH_3$  и две —COOH-группы. УФ и видимый спектры I (сняты в ректификате) 223, 286 (496), 532 и 576 мμ. ИК-спектр, кроме полос типичных для 4 гидроксильных групп, содержит полосы при 5,61, 5,65 и 6,20 μ, что указывает на наличие полициклич. полиоксихинона. При ацетилировании I получен левовращающий тетра-О-ацетил гранатицин (II) состава  $C_{30}H_{28}O_{14}$ , содержащий два карбоксила. Приведены УФ, видимый и ИК-спектры II. Отмечено исчезновение полосы при 6,20 μ и появление новой полосы при 6,00 μ. Авторы предполагают, что I является трициклич. тетраоксихинондикарбоновой к-той. Антибиотич. активность I в ч/мл: *Micrococcus pyogenes*, var. aureus 10, *Streptococcus pyogenes* 10, *Streptococcus mitis* 1, *Streptococcus faecalis* 100, *Corynebacterium diptheriae* 1, *Bacillus megatherium* 100, *Pasturella pestis* 100, *Vibrio comma* (El Tor) 100, *Mycobacterium tuberculosis* ( $H_3R_v$ ) 100, *Trichomonas foetus* 1, *Entamoeba histolytica* 250. LD для мышей 250 мг/кг. Подробно охарактеризован штамм, продуцирующий I, описаны условия его выращивания. Культуральный фильтрат экстрагируют этилацетатом; из упаренного экстракта петр. эфиром осаждают красно-бурое, вязкое антибиотич. в-во, которое очищают методом противоточного распределения ( $CHCl_3$ ,  $CCl_4$ ,  $CH_3OH$ , вода). Последующим хроматографированием на целлюлозе (предварительно обработанной 8-оксихинолином и бензолом + формамидом) выделяют I, т. пл. 204—206° (ацетон). 100 мг I растворяют в 20 мл  $(CH_3CO)_2O$ , прибавляют 4 капли  $H_2SO_4$ , нагревают 0,5 часа на водяной бане, разбавляют водой, извлекают  $C_6H_6$ . После отгонки р-рителя остаток растворяют в этилацетате, осаждают петр. эфиром, очищают подобно I хроматографированием на целлюлозе, выделяют II (102 мг) в виде желтых кристаллов, т. пл. 242—243° (сп.) [ $\alpha_D^{20}$  —100° (с 0,818; хлф.)]. Сообщение 8 см. РЖХим, 1957, 74567. М. Рабинович

39800. **Пирромициноны, новая группа красных пигментов актиномицетов. Брокман, Коста Пиа, Ленк (Pyrogmynone, eine neue Gruppe roter Actinomyceten — Farbstoffe. Brockmann H., Costa Pia Luis, Lenk W.), Angew. Chem., 1957, 69, № 13—14, 477 (нем.)**

Из мицелия и культуральной жидкости многих штаммов *Streptomyces* выделена группа красных пигментов — пирромицинонов (I), разделяемых круговой

при ~ 20° в  
только VII  
ас. при 100°  
и VI. Из X  
ены VII, V,  
адролиты X  
обнаружены

Рабинович  
а. Сообще-  
Гейман,  
Радольф  
Рейсер  
inomyces  
linger L.,  
-Schier-  
an B. K.  
hner H.),  
(нем.)

ksman und  
в-во с лак-  
методом  
шей рас-  
кристаллич.  
I). Мол. в.

COOH-груп-  
тификацию  
оме поло-  
держит по-  
на нали-  
этилирова-  
тил гравя-  
два карб-  
ектры II,  
и появле-  
дополняют,  
дикарбон-  
Microco-  
genes 10,  
100, Cory-  
lium 100,  
100, Myco-  
donas fo-  
250 мг/кг  
улучши 1,  
уралиный  
паренного  
грове, вла-  
дом про-  
ОН, вода).

целлюлозе  
лином и  
204—206°  
O<sub>2</sub>O, до-  
на вода-  
16. После  
лацетате,  
хромато-  
(102 мг)  
43° (сп.)  
РЖХм.  
рабинович

ных пи-  
а Пла,  
ster Acti-  
Costa  
1957, 68,  
многих  
ных пл-  
круговой

хроматографией на бумаге (р-ритель декалин-тетра-  
алин-лед. CH<sub>3</sub>COOH-вода, 33:66:100:10). Одним из  
главных компонентов является η-I, C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub>, т. пл.  
236—237°; оптически неактивный триацетат (II), т. пл.  
204°. При омылении разб. щелочью η-I превращается  
в красную кристаллич. η-пирромициновую к-ту. Судя  
по спектру поглощения, η-I является 1,4,6-триокси-  
тетраценхиноном-5,12 (РЖХм, 1954, 42861), содержа-  
щим в молекуле группы —COOCH<sub>3</sub> (или —COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)  
и —C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (или —CH<sub>3</sub>). Приведены данные УФ- и  
ИК-спектров η-I и ИК-спектра II. Т-ры плавления  
исправлены. А. Лютенберг

39801. Боттормицин. I. Новый серусодержащий ан-  
тибиотик. Вайсвисс, Хувер, Пеппен, Звен-  
нис (Bottromycin. I. A new sulfur-containing anti-  
biotic. Waisvisz J. M., Hoeven M. G., van der  
Peppen J. van, Zwenniss W. C. M.), J. Amer.  
Chem. Soc., 1957, 79, № 16, 4520—4521 (англ.)

Антибиотик боттормицин (I) экстрагируется из куль-  
туральной жидкости (КЖ) *Streptomyces bottropensis*  
при pH ≥ 7 эфиром, этилацетатом и бутилацетатом,  
а при pH < 7 — CHCl<sub>3</sub>. Метод хроматографии на бума-  
ге показывает, что в КЖ присутствуют два антибио-  
тич. в-ва. I экстрагируется из профильтрованной КЖ  
(3000 л, активность 9000 ед/л) бутилацетатом (4100 л),  
экстракты концентрируются (до 16 л, 1,35 г/л), про-  
мываются 5%-ным NaHCO<sub>3</sub> (5 л) и дистил. водой (5 л)  
и рекстрагируются фосфатным буфером pH 2 (5 л),  
из которого после промывки эфиром осаждаются I  
при pH 9, выход 64,5%. Полученный I очищается хро-  
матографией на флорезиле. Р-р 144 г I в 800 мл CHCl<sub>3</sub>  
заливают в колонку с очищ. флорезилом (1500 г) в  
CHCl<sub>3</sub>. Колонка проявляется CHCl<sub>3</sub>, содержащим  
7,5% C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ОН. К каждой фракции добавляется равный  
объем 0,1 н. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, органич. р-ритель отгоняется в  
вакууме и I осаждается при доведении pH до 9.  
Очистка может быть проведена и осаждением его  
органич. к-тами. 26,8 г I растворено в 1 л фосфатно-  
го буфера (pH 2), к р-ру добавлено 3 л эфира и pH  
доведено до 94 н. NaOH, водн. щел. слой экстрагиро-  
ван эфиром, комбинированные эфирные экстракты  
сконцентрированы после высушивания до 3 л и из  
них осажден салицилат (25 г салициловой к-ты в  
150 мл эфира), выход 15,05 г, т. пл. 161—162° (разл.;  
из этилацетата). Аналогично получены n-аминосали-  
цилат, т. пл. 175—180° (разл.; из этил- или бутилаце-  
тата); бензилпенициллинат, т. пл. 157—159° (разл.; из  
бутилацетата); сульфат, т. пл. 189—196° (разл.). Сво-  
бодное основание I может быть получено из его со-  
лей путем их суспендирования в воде-эфире и дове-  
дения pH до 9 1 н. NaOH с последующей экстракцией  
эфиром и отгонкой р-рителя. Основание с т. пл. 143—  
147° (разл.) не дает красного окрашивания с минер.  
к-тами, имеет эмпирич. ф-лу C<sub>33</sub>H<sub>57</sub>—<sub>61</sub>N<sub>7</sub>O<sub>7</sub>—<sub>8</sub>S, мол. в.  
743 ± 36 (метод изотермич. перегонки), слабо осно-  
ван (pK<sub>a</sub> ~ 6,5), легко растворяется в большинстве  
органич. р-рителей, но нерастворим в гексане, цикло-  
гексане и петр. эфире, в ледяной воде более раство-  
рим (2,3 мг/мл), чем в воде при ~ 30° (1,3 мг/мл),  
[α]<sub>D</sub><sup>25</sup> — 14,2° (с 0,5; сп.), не адсорбируется на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
и целлюлозе, полностью адсорбируется на активиро-  
ванном угле, с которого может элюироваться частич-  
но (~ 65%) ацетоном, содержащим 3% конц. HCl,  
и на «магнезоль», с которого элюируется бензолом,  
содержащим 5% CH<sub>3</sub>ОН. I и его соли полностью ста-  
бильны при хранении в течение нескольких месяцев  
в холодильнике. Водн. р-ры его стабильны при pH 7  
более 8 дней при 0°, при pH 2 теряет 50% активности  
через 1,5 часа при 100°, в органич. р-рителях сравни-  
тельно стабилен даже при повышенных т-рах.  
УФ-спектр в 96%-ном C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ОН имеет пик при 203 мμ.  
Е. Клейнер

39802. Боттормицин. II. Предварительное изучение  
распада. Вайсвисс, Хувер, Хельшер, Ней-  
енхейс (Bottromycin. II. Preliminary degradation  
studies. Waisvisz J. M., Hoeven M. G., van der  
Hölscher J. F., Nijenhuis B. te), J. Amer.  
Chem. Soc., 1957, 79, № 16, 4522—4524 (англ.)

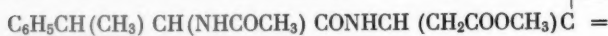
Боттормицин C<sub>33</sub>H<sub>57</sub>—<sub>61</sub>N<sub>7</sub>O<sub>7</sub>—<sub>8</sub>S (БМ) имеет ненасыщ.  
характер (обесцвечивание брома), первичную NH<sub>2</sub>-  
группу (положительная проба ван-Слайка на азот,  
хотя проба с нингидрином отрицательна), две или три  
С—CH<sub>3</sub>-группы (р-ция Куна — Рота), одну ОСН<sub>3</sub>-груп-  
пу (определение по Цейзелю), в нем отсутствует  
N-алкил и ацетил (определение по Фридриху); обра-  
ботка БМ скелетным Ni и осаждение продукта р-ции  
салициловой к-той дает продукт, не содержащий серы;  
кипячение р-ра БМ в 20%-ном воде, или спирт. КОН  
приводит к глубокому распаду, в результате которого  
выделены только маслянистые продукты. Гидролиз  
БМ конц. HCl при 110° (72 часа) дает гидролизат, со-  
держащий 7 положительных на нингидрин в-в  
(I—VII) и одно отрицательное (А) (определено хро-  
матографией на бумаге в системе бутанол-CH<sub>3</sub>COOH-  
вода, 100:12:100). I и II идентифицированы как гли-  
цин и валин. При фракционировании кислого гидро-  
лизата на амберлите JR-4В выделено в-во А с т. пл.  
218° (из этилацетата-ацетона), и в-во VII с т. пл. 176—  
177° (из сп.), мол. в. ~ 187 (по Раути), VII оптически  
активно. На основании анализов его и динитрофенил-  
[т. пл. 175—179° (из 60%-ного CH<sub>3</sub>ОН)], ацетил-  
[т. пл. 177—185° (из 20%-ного сп.), [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> + 35,0° (с 2;  
96%-ный сп.) и толлуолсульфонил-т. пл. 169—171° (из  
60%-ного сп.)]-производных VII приписывается эмпи-  
рич. ф-ла C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>. Ацетилирование БМ кипящим  
(CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O дает два кристаллич. отрицательных на  
нингидрин соединения (VIII и IX). VIII имеет т. пл.  
215—216° (из этилацетата, (изо-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>O или C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>),  
мол. в. 408 ± 20 (в камфоре), эмпирич. ф-лу C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>-  
N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>S, по одной ацетильной, метоксильной и С-метиль-  
ной группе; при гидролизе по Кунцу молекула IX ре-  
агирует с одной молекулой NaOH. Кислый гидролиз  
VIII (6 н. HCl) дает III, VII и в-во (VIIIa) с т. пл.  
203—206° (из сп.), возможная ф-ла C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S ·  
0,5H<sub>2</sub>O. Более жесткий кислый гидролиз VIII и VIIIa  
(конц. HCl, 110, 72 часа) дает III, VII и в-во (IIIa)  
(показано хроматографией на бумаге в системе бу-  
танол-CH<sub>3</sub>COOH-вода, 100:12:100). III и VII выделя-  
ют или кристаллизацией их хлоргидратов (хлоргидрат  
VII имеет [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> — 10,6° (с 5; вода), или хроматогра-  
фией на амберлите IR-4В. III имеет состав C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S  
и т. пл. 197,5—201,5° (из сп.); его монодинитрофениль-  
ное производное, т. пл. 148—151° (из 60%-ного CH<sub>3</sub>ОН).  
Щел. гидролиз или окисление III дает II. IIIa после  
продолжающегося кислого гидролиза дает III. Соеди-  
нение IX имеет т. пл. 165—170° (из этилацетата), оно  
отрицательно на нингидрин, имеет состав C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>,  
одну или две N-алкильные группы (определение по  
Фридриху), две С—CH<sub>3</sub>-группы (определение по  
Куну — Роту). Кислый гидролиз IX конц. HCl дает I,  
IV, V и VI. Е. Клейнер

39803. Структура серусодержащей половины ботт-  
ромиина. Вайсвисс, Хувер, Нейенхейс (The  
structure of the sulfur-containing moiety of bottro-  
mycin. Waisvisz J. M., Hoeven M. G., van der  
Nijenhuis B. te), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79,  
№ 16, 4524—4527 (англ.)

Энергичный гидролиз серусодержащего продукта  
расщепления C<sub>10</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>S (I), полученного при обра-  
ботке боттормицина (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O, дает два положите-  
льных на нингидрин в-ва: C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub> (II) и C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S  
(III). Основные свойства II могут быть продемонст-  
рированы электрофорезом на бумаге; в молекуле II при-  
сутствует COOH-группа (проба на образование гидро-



ксамовых к-т),  $\text{NH}_2$ -группа (потенциометрич. титрования, получение ацетильного, 2,4-динитрофенильного и толдоульфониального производных); в УФ-спектре имеется типичный максимум фенильного кольца (252,5—258 и 265 мμ), наличие последнего и присутствие боковой цепи доказываются также получением при окислении  $\text{KMnO}_4$  при  $\sim 20^\circ$  ацетофенона. Декарбоксилирование и деаминирование II нитридом дает гидратированный альдегид в виде 2,4-динитрофенилгидразона. Все это позволяет приписать II строение ранее известной α-амино-β-фенилмасляной к-ты, т. пл.  $234^\circ$  (разл.; из воды), что подтверждается сравнением с синтетич. образцом. Водорастворимое в-во III ненасыщено, методы бумажного электрофореза указывают на кислые свойства; имеется одна  $\text{NH}_2$ -группа и 1 гетероцикл. кольцо, содержащее серу и азот; в УФ-спектре наблюдаются максимумы при 240 и 242,5 мμ. Окисление III  $\text{KMnO}_4$  дает 2-тиазолкарбоксамид  $\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ , т. пл.  $117-118^\circ$  (из гексана). Этот факт, ИК-спектр и то, что в-во III очень похоже, но не идентично, 2-тиазолаланину, указывает, что III является β-(2-тиазол)-β-аланином, что подтверждено непосредственным сравнением с синтетич. образцом. 2-метилтиазол превращен в β-2-тиазол-акриловую к-ту, конденсация которой с  $\text{NH}_2\text{OH}$  дает III, т. пл.  $199-202^\circ$  (разл.; из сп.); 2,4-динитрофенил-III, т. пл.  $148-151^\circ$ . I содержит одну  $\text{CH}_3\text{CO}$ - и одну  $\text{CH}_3\text{O}$ -группу, так как ни один из продуктов расщепления I не содержит  $\text{OH}$ -группы, то предполагают, что  $\text{CH}_3\text{CO}$ -группа соединена с атомом N, а  $\text{CH}_3\text{O}$ -группа входит в группировку метилового эфира к-ты; последнее подтверждается гидролизом по Кунцу и получением бензиламидного производного, т. пл.  $290-291^\circ$  (сп.). Восстановление I  $\text{LiAlH}_4$  и последующий кислый гидролиз (конц.  $\text{HCl}$ ,  $100-110^\circ$ ) дает II. На основании сказанного для I предложена ф-ла



$=\text{NCH}=\text{CHS}$ , которая подтверждена синтезом: конденсация метилового эфира β-(2-тиазол)-β-аланина и N-ацетил-α-амино-β-фенилмасляной к-ты дает I, т. пл.  $202-208,5^\circ$  (из этилацетата). Е. Клейнер

**39804. Имиды из аспарагина и глутамина. II. α-аминоглутаримид. Зондхеймер, Холли** (Imides from asparagine and glutamine. II. α-aminoglutarimide. Sondheimer Ernest, Holley Robert W.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 14, 3767-3770 (англ.)

Гидрированием карбобензоксид- (кбз)-DL-α-аминоглутаримида (DL-I) в присутствии  $\text{HCl}$  синтезировали DL-α-аминоглутаримид (DL-II). При осторожном действии оснований на метиловый эфир кбз-L-глутамин (L-III) получен L-I с частичным сохранением конфигурации, а из него смесь L- и D-II. Изучен щел. гидролиз (ЩГ) DL-III и метилового эфира кбз-L-изоглутаминовой к-ты (L-IV). При этом после гидрогенолиза продуктов р-ции образуется смесь глутамин (V) и изоглутамин (VI) в соотношении 4,7:1 для L-III и 2,0:1 для L-IV (с рацемизацией соответственно на 53 и 43%). Это указывает на протекание ЩГ III и IV через промежуточное образование I, так как ЩГ I также приводит к смеси V и VI в соотношении 4,7:1. Преимущественное образование V объясняется большей нуклеофильностью амидного анiona ( $\text{RCONH}^-$ ) из V, чем из VI. Исследование асимметрии DL-II *Lactobacillus plantarum* var. *arabinosus* показало, что DL-II не усваивается как таковой, а предварительно превращается в результате ферментативного гидролиза в V и VI. 1,05 г DL-I в 4,1 мл 0,99 н.  $\text{HCl}$  и 15 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  гидрируют над 0,2 г Р-1-черни, прибавляя воду для растворения продукта р-ции. Фильтрат упаривают в вакууме, выпадает хлор-

гидрат DL-II, выход 70% (из водн. пропанола), т. разл.  $220^\circ$ ;  $\text{pK}_a$  аминогруппы 6,8 (в воде). 294 мг L-III прибавляют при  $0^\circ$  к р-ру  $\text{CH}_3\text{ONa}$  (из 23 мг Na в 1,5 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), через 15 мин. при  $0^\circ$  прибавляют 0,1 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 10 мл воды и через  $\sim 12$  час. ( $0^\circ$ ) отгоняют L-I, выход 84%, т. пл.  $134-136^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{24} -24,6^\circ$  (с 1;  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). При проведении этой р-ции в присутствии 1 экв N-метилацетамида получен I с  $[\alpha]_D^{24} -35,3^\circ$  (с 1;  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), гидрированием которого, как описано выше, получают II, выход 87%.  $[\alpha]_D^{24} -53,5^\circ$  (с 1;  $\text{CH}_3\text{OH}$ ); при гидролизе дает глутаминовую к-ту, содержащую 40% DL- и 60% L-формы. 100 мг DL-I прибавляют при встряхивании к 2 мл 28%-ного водн.  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Через  $\sim 12$  час. отфильтровывают диамид кбз-DL-глутаминовой к-ты, выход 71%, т. пл.  $181-183^\circ$ . Сообщение I см. РЖХим, 1955, 26348.

**39805. N,N'-диалкил-D,L-аспарагины.** Лившиц, Эдлиц-Пфефферман, Шорр (N,N'-dialkyl-D,L-asparagines. Liwischitz Y., Edlitz-Pfeffermann Yolan, Shorr Y.), J. Chem. Soc., 1957, Oct., 4399-4400 (англ.)

Описан синтез N,N'-диалкиласпарагинов типа  $\text{NHR}'\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{CONHR}$ , нагреванием полуамидов алкилмалеиновой к-ты с аминами в  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ . α- и β-Изомеры разделяют, пользуясь различной растворимостью их в  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ : β-аспарагины не растворимы. В основном образуются последние. Ниже приводятся R, R', выход в %, т. пл. в  $^\circ\text{C}$ :  $\text{H}-\text{C}_3\text{H}_7$ ,  $\text{H}-\text{C}_4\text{H}_9$ , 48, 226;  $\text{H}-\text{C}_3\text{H}_7$ ,  $\text{H}-\text{C}_5\text{H}_{11}$ , 55, 229;  $\text{H}-\text{C}_3\text{H}_7$ ,  $\text{H}-\text{C}_6\text{H}_{13}$ , 45, 226;  $\text{H}-\text{C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{H}-\text{C}_6\text{H}_{13}$ , 68, 214-217;  $\text{H}-\text{C}_6\text{H}_{13}$ ,  $\text{H}-\text{C}_3\text{H}_7$ , 47, 226;  $\text{H}-\text{C}_6\text{H}_{13}$ ,  $\text{H}-\text{C}_5\text{H}_{11}$ , 20, 192;  $\text{H}-\text{C}_6\text{H}_{13}$ ,  $\text{H}-\text{C}_4\text{H}_9$ , 51, 220;  $\text{H}-\text{C}_6\text{H}_{13}$ ,  $\text{H}-\text{C}_5\text{H}_{11}$ , 40, 221;  $\text{H}-\text{C}_6\text{H}_{13}$ ,  $\text{H}-\text{C}_6\text{H}_{13}$ , 35, 212;  $\text{H}-\text{C}_6\text{H}_{13}$ ,  $\text{H}-\text{C}_5\text{H}_{11}$ , 35, 212;  $\text{H}-\text{C}_6\text{H}_{13}$ ,  $\text{H}-\text{C}_4\text{H}_9$ , 24, 197.

**39806. Синтезы с винилогичными галогенгидридами кислот. II. Новый простой метод синтеза азлактонов и его применение для получения α-аминокислот. Берингер, Тауль** (Über Synthesen mit vinylogenen Säurehalogeniden. II. Eine neue einfache Azlacton-Synthese, ihre Anwendung zur Darstellung von α-Aminosäuren. Behringer Hans, Taul Horst), Chem. Ber., 1957, 90, № 8, 1398-1410 (нем.). 4-хлорметилен-2-фенилоксазолон-5 (I), как винилгидрида, легко реагирует с металлоорганич. соединениями, производными пиррола, фенола и в-ами с активной метиленовой группой с заменой хлора на соответствующий остаток. Полученные оксазононы переведены в аминокислоты. Синтезированы DL-триптофан (II), 5-метокси-(III) и 7-метокси-DL-гриптофан (IV) и DL-N-бензоил-β-пиррил-2-аланин (V). 72 г глицеровой к-ты, 60 г ортомуравьиного эфира и 80 г  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  кипятят 1 час, сгущают в вакууме (т-ра бани  $135^\circ$ ) и остаток обрабатывают 30 мл спирта, выход 2-фенил-4-этоксиметиленоксазонола-5 (VI) 50 г, т. пл.  $97-98^\circ$  (из  $\text{CS}_2$ ). 10,8 г VI перемешивают 12 час. с 330 мл 1/6 н.  $\text{NaOH}$  и фильтрат подкисляют  $\text{HCl}$ . Осадок тотчас отделяют, промывают водой и высушивают в вакууме над  $\text{KOH}$ , выход 2-фенил-4-оксиметиленоксазонола-5 (VII) 6-8 г. 10 г VII нагревают (не до кипения) с 60 мл  $\text{SOCl}_2$  и отгоняют  $\text{SOCl}_2$  в вакууме, выход I 8 г, т. пл.  $126,5-127^\circ$  (из  $\text{CS}_2$ ). К эфирному р-ру  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$  (из 15,7 г  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ ) прибавляют при  $0^\circ$  и сильным перемешивании 5,6 г  $\text{CdCl}_2$ , нагревают, отгоняют эфир, прибавляют 50 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$  и за 10-15 мин. 21 г I в 150 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$ , нагревают 0,5 часа и подкисляют 2 н.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , выход 2-фенил-4-бензальдоксазонола-5 20-21 г, т. пл.  $168^\circ$  (из сп.). К эфирному р-ру  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$  из 11 г  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  прибавляют при охлаждении эфирный р-р 11,7 г индола и по окончании выделения  $\text{C}_2\text{H}_6$  50 мл анизола или бутилового эфира; эфир отгоняют и добавляют (15-20 мин.) р-р 21 г I в ани-

па), т. разд.  
L-III при  
На в 1,5 м  
ют 0,1 м  
) отделяют  
- 24,6° (с 1;  
присутствии  
D - 35,3°  
ак описано  
- 53,5° (с 1;  
к-ту, содер  
L-I прибо  
дн. NH<sub>4</sub>OH.  
кбз-DI-глю  
3°. Сообще  
С. Аваз

Л И В Ш И Ц,  
dialkyl -DL  
- P f e f f e r -  
, 1957, Oct.

нов тип  
полуамид  
α- и β-Изо-  
растворимо-  
растворимы  
приводятся  
19, 48, 228;  
54, 216;  
214—217;  
20, 192;  
21;  $n\text{-C}_6\text{H}_{13}$ ;  
2;  $n\text{-C}_6\text{H}_{13}$ ;  
Чхиквадзе

ангидрида  
эза азла  
аминокис  
en mit vi  
einfache  
Darstellung  
s, Taul  
410 (нем.)  
к винилог  
ганич. со  
и в-вах  
хлора на  
олонь пе  
L-трипто  
риптофан  
72 г гил  
90.

и 80 г  
уме (тра  
ирта, вы  
VI) 50 г,  
ют 12 час.  
ают HCl.  
высуши-  
оксимети-  
вают (не  
в вакуу-  
эфирно-  
няют при  
агревают,  
—15 мин.  
дкисляют  
азолон-5  
му р-ру  
охлажде-  
ни выде-  
ра; эфир  
I в ани-

золе, нагревают 0,5 часа и осадок промывают эфиром. Фильтрат упаривают и объединенные осадки обрабатывают 2 н.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , выход 2-фенил-4-индолил-(3)-метилеи-оксазолон-5 (VIII) 26,5 г, т. пл. 220° (из хлф.). Аналогично из I и 5-метоксииндолилмагнийбромида получают 2-фенил-4-{5-метоксииндолил-(3)-метилеи-оксазолон-5 (IX), т. пл. 218–219° (из сп.); из I и 7-метоксииндолилмагнийбромида — 2-фенил-4-{7-метоксииндолил-(3)-метилеи-оксазолон-5 (X), т. пл. 244° (из лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). При аналогичной р-ции VI с индолилмагнийбромидом вместо VIII образуется в-во с т. пл. 285°. Эфирный р-р  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$  (из 4,4 г  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  смешивают с р-ром 2,7 г пиррола, по окончании выделения  $\text{C}_6\text{H}_6$  нагревают еще 15 мин. и прибавляют по каплям при перемешивании к р-ру 8,4 г I в 200 мл эфира, нагревают 15 мин., эфир отгоняют. Остаток промывают теплой водой, растворяют в  $\text{CHCl}_3$  и хроматографией на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  выделяют 5,8 г 2-фенил-4-пиррил-(2)-метилеи-оксазолон-5 (XI), т. пл. 146° (из сп.). XI получают также, прибавляя р-р 4,2 г I в 10 мл  $\text{CHCl}_3$  к р-ру 1,34 г пиррола в 12 мл  $\text{CHCl}_3$ , выход XI 98% (неочищ.), кристаллизацией из спирта разделяется на легче растворимую форму, т. пл. 146°, и труднее растворимую, т. пл. 185°. Аналогично из 4,2 г I и 1,9 г 2,4-диметилпиррола получают 2-фенил-4-[(2,4-диметилпиррил-(5)-метилеи-оксазолон-5, выход 4,8 г, т. пл. 130° (из сп.). 2,1 г I и 2,56 г пирролаллола нагревают до плавления 1–2 мин., охлаждают и растирают с  $\text{C}_6\text{H}_6$ , выход 2-фенил-4-(3,4,5-триоксифенил)-метилеи-оксазолон-5 2,6 г (неочищ.), т. пл. 232° (из сп.). К р-ру 11,5 г O,N-диацетилдиоксииндола и 10,8 г I в анизоле прибавляют при 50° 4,3 мл пиридина и через 1 час нагревают (~100°, 1 час), выход 2-фенил-4-[(O,N-диацетилдиоксииндолил-3)-метилеи-оксазолон-5 77% (очищают  $\text{CH}_3\text{OH}$  и эфиром и распределение между водой и  $\text{CHCl}_3$ ), т. разл. 204° (из лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  или бзл.). Аналогично получают 2-фенил-4-[(O,N-дibenзоилдиоксииндолил-3)-метилеи-оксазолон-5, т. разл. 220° (из бзл.-сп.). К 4,2 г порошкообразного I в 3 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$  прибавляют 4 г  $\text{AlCl}_3$  и через 1 мин. разлагают водой и разб.  $\text{HCl}$ , выход 2-фенил-4-бензаль-оксазолон-5 4,8 г, т. пл. 168° (из сп.). Аналогично из 4,2 г I, 3 мл  $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$  и 4 г  $\text{AlCl}_3$  (при слабом нагревании) получают 2-фенил-4-(n-фторбензаль)-оксазолон-5, выход 5,1 г (здесь и ниже неочищ.), т. пл. 144° (из сп.); из 4,2 г I, 3 мл  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  и 4 г  $\text{AlCl}_3$  — 2-фенил-4-(n-хлорбензаль)-оксазолон-5, выход 5,4 г, т. пл. 194° (из сп.); из 4,2 г I, 3,4 г дифенилового эфира и 4 г  $\text{AlCl}_3$  (в 8 мл  $\text{CS}_2$ ) — 2-фенил-4-(n-феноксибензаль)-оксазолон-5, выход 6,5 г, т. пл. 156° (из сп.); из 2,1 г I, 2,02 г пирена и 2 г  $\text{AlCl}_3$  (в 4 мл  $\text{CS}_2$ ) — 2-фенил-4-пиренил-(3)-метилеи-оксазолон-5, выход 3,6 г, т. пл. 252° (из бзл.); из 2,1 г I, 5 мл трихлорэтилена и 2 г  $\text{AlCl}_3$  (нагревание 5 мин.) — 2-фенил-4-(2,3,3-трихлор- $\Delta^2$ -пропенилиден)-оксазолон-5, выход 2,8 г, т. пл. 168° (из сп.); из 4,2 г I, 4,78 г 2,4-диметил-3,5-дикарбэтокси-пиррола и 4 г  $\text{AlCl}_3$  (в 20 мл  $\text{CS}_2$ , 30 мин. нагревания) — 2-фенил-4-[3-карбэтокси-2,4-диметилпиррил-(5)-метилеи-оксазолон-5, выход 6,4 г, т. пл. 187° (из сп.); из 4,2 г I, 3 мл диметиланилина и 4 г  $\text{AlCl}_3$  — 2-фенил-4-(n-диметиламинобензаль)-оксазолон-5 (XII), выход 5,6 г, т. пл. 214° (из бзл.). XII получают также аналогичной р-цией VI с диметиланилином, выход 86%. Кипятят VIII до растворения в 1%-ным  $\text{NaOH}$  и горячий р-р подкисляют разб.  $\text{HCl}$ , выход  $\alpha$ -бензоиламино- $\beta$ -(индолил-3)-акриловой к-ты (XIII) ~100%, т. пл. 232–233°. Р-р 10 г XIII в 100 мл 1 н.  $\text{NaOH}$  гидрируют над 7 г скелетного Ni при 100 ат, фильтрат подкисляют, выход N-бензоилтриптофана 95–98%, т. пл. 193–194° (из водн. сп.). 10 г последнего кипятят 24 часа с р-ром 55 г  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  в 300 мл воды, нагревают, пропускают ток  $\text{CO}_2$ , фильтрат подкисляют

$\text{H}_2\text{SO}_4$ , упаривают в вакууме и остаток промывают спиртом, выход II 75%, т. пл.  $283^\circ$  (из воды). Аналогично из IX через  $\alpha$ -бензоиламино- $\beta$ -(5-метоксиндиол-3)-акриловую к-ту (выход 100%, т. пл.  $213^\circ$ ) и N-бензоил-5-метокситриптофан [гидрирование при 50 ат; выход 95%, т. пл.  $188-190^\circ$  (из водн. сп.)] получают III, выход 56-59%, т. пл.  $238-241^\circ$  (из водн. сп.). Из X через  $\alpha$ -бензоиламино- $\beta$ -(7-метоксиндиол-3)-акриловую к-ту (выход  $\sim 100\%$ , т. пл.  $224^\circ$ ) и N-бензоил-7-метокситриптофан [выход 90%, т. пл.  $195^\circ$  (из водн. сп.)] получен IV, выход 58-59%, т. пл.  $260-265^\circ$  (из водн. сп.). Из XI (нагревание 20-25 мин. с 1%-ным NaOH) через  $\alpha$ -бензоиламино- $\beta$ -(пиррил-2)-акриловую к-ту (выход 60%, т. пл.  $208^\circ$ ) получен V, выход 77%, т. пл.  $138^\circ$  (из бэл.). Сообщение I. *С. chem. Ber.* 85, 743, 1952. С. Аваева

39807. **Взаимодействие 3-нитро-4-фторбензальдегида с аминокислотами.** Микхель, Нофф (Umsetzungen von 3-Nitro-4-fluorbenzaldehyd mit Aminosäuren. Michael Fritz, Noffz Dietrich), Chem. Ber., 1957, 90, № 8, 1586—1589 (нем.)

Синтезирован 3-нитро-4-фторбензальдегид (I) и показано, что подобно 2-4-динитрофторбензолу он легко реагирует с аминокислотами с образованием устойчивых N-(2-нитро-4-формилфенил)-аминокислот. К 94 мл конц.  $H_2SO_4$  и 12,5 мл конц.  $HNO_3$  (свободной от  $NO_2$ ) при t-ре от  $-5$  до  $+5^\circ$  прибавляют 23,4 г 4-фторбензальдегида и через несколько часов (при  $\sim 20^\circ$ ) выливают смесь на 500 г льда. Выпавший осадок растворяют в  $C_6H_6$  и p-p упаривают, выход 70%, т. пл.  $46,5^\circ$  (из эф.). I с конц.  $NH_4OH$  дает 3-нитро-4-аминобензальдегид, т. пл.  $204^\circ$  (из изопропанола). При действии 2 н.  $NaOH$  в диметилформамиде I превращается в 3-нитро-4-оксимбензальдегид. К p-ру 0,5 г глицина в 5 мл воды прибавляют 1,3 г I в 5 мл спирта и 1,3 г  $NaHCO_3$ . Через 10 час. (при  $31^\circ$ ) смесь подкисляют, выпадает N-(2-нитро-4-формилфенил)-глицин, выход  $\sim 100\%$ . т. пл.  $222^\circ$  (из изопропанола). Аналогично получены (указан выход в %, т. пл. в  $^\circ C$ ): N-(2-нитро-4-формилфенил)-DL-аланин (II), 89, 201; N-(2-нитро-4-формилфенил)-L-серин (p-p I в  $CH_3OH$ , 2 часа при  $50^\circ$ ), 90, 178 (из сп.); N,N'-бис-(2-нитро-4-формилфенил)-DL-лизин (6 час.,  $50^\circ$ ), 92, 183 (из водн.  $CH_3OH$ ); N,N'-бис-(2-нитро-4-формилфенил)-L-гистидин (2 часа,  $50^\circ$ ), 42, 172 (из этилацетата). Изучены некоторые превращения II. 5,15 г II в 60 мл абс. спирта кипятят 70 час. в токе  $N_2$  с 2,2 г этилата Al, отгоняя образующийся  $CH_3CHO$ . Продукт p-ции промывают разб.  $HCl$ , водой и p-ром  $NaHSO_3$ , выход N-(2-нитро-4-оксиметилфенил)-DL-аланина (III) 87% (неочищ.), т. пл.  $192^\circ$  (из лед.  $CH_3COOH$ ). Действием спирта и  $H_2SO_4$  III переводят в этиловый эфир, т. пл.  $96^\circ$ . P-p 1 г этилового эфира III в 25 мл абс.  $CH_3OH$  насыщают  $HCl$ , кипятят 4 часа и выливают в 200 мл воды; выпадает метиловый эфир II, выход  $\sim 100\%$ , т. пл.  $153^\circ$  (из  $CH_3OH$ ). P-p 8 г II в 60 мл абс. этанола насыщают  $HCl$ , кипятят 4 часа и выливают в воду. Выход этилового эфира II 86%, т. пл.  $91^\circ$  (из сп.). 7,65 г этилового эфира II и 2 г этилата Al кипятят в 210 мл абс. спирта (70 час.), упаривают в вакууме, нагревая 1—2 часа при  $110^\circ$ , растворяют в спирте, подкисляют  $HCl$  и фильтрат упаривают, получают в-во  $C_{22}H_{26}O_9N_4$  строения  $2-NO_2-4-(HOCH_2)C_6H_3NHCN-(CH_3)COOCH_2C_6H_3NO_2-3-[NHCN(CH_3)COOC_2H_5]-4$  или  $2-NO_2-4-(HOCH_2)C_6H_3NHCN(CH_3)COCH_2CN(COOC_2H_5)NH-C_6H_3NO_2-2-(CH_2OH)-4$ , выход 80%, т. пл.  $68^\circ$  (из бzl.). Обработкой этилового эфира III эфирным p-ром  $CH_2N_2$  и небольшим кол-вом  $CH_3OH$  получают этиловый эфир N-метил-N-(2-нитро-4-оксиметилфенил)-DL-аланина, выход 37%, т. пл.  $152^\circ$  (из  $CH_3OH$ ). С. Аваева

39808. Получение и свойства изомерных форм α-амино- и α,ε-диаминопимелиновых кислот. Уэйд.



Бернбаум, Уайниц, Кёгел, Гринштейн (Preparation and properties of the isomeric forms of  $\alpha$ -amino- and  $\alpha,\epsilon$ -diaminopimelic acid. Wade Roy, Birnbaum Sanford M., Winitz Milton, Koegel Robert J., Greenstein Jesse P.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 3, 648—652 (англ.)

Описано разделение DL- $\alpha$ -аминопимелиновой к-ты (I) на D-(II) и L-(III)-формы обработкой N-ацетил-I (IV) ацилазой I из почек свиньи при pH 7. Предложена методика выделения мезо-(V), D-(VI) и L-(VII)-форм  $\alpha,\epsilon$ -diaminopimелиновой к-ты (VIII), основанная на фракционном выделении дикарбобензоксидов (кбз)-производных V и DL-VIII из неактивной синтетич. эимерной смеси, гидролизом диамида ди-кбз-DL-VIII (IX) до диамида DL-VIII (X) и обработке X очищ. амидазой из почек свиньи. 3,5 г I в 2 н. NaOH ацилируют при 5° 2,2 мл  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ , подкисляют 4 н. HCl до pH 1,7, упаривают досуха (40°), экстрагируют горячим ацетоном и высаживают эфиром IV, выход 60%, т. пл. 111—112° (из ацетона эф.). Р-р Li-соли IV (2,5 г IV) и 1 г почечной ацилазы I в 130 мл воды инкубируют 4 часа при 39°, упаривают до 50 мл, диализуют, упаривают в вакууме до 15 мл, подкисляют 6 н. HCl (pH 3,4), упаривают до начала кристаллизации и выделяют III 50 мл абс. этанола. Выход III 77%,  $[\alpha]_D^{25} + 21,5^\circ$  (с 1; 5 н. HCl). Фильтрат подкисляют до pH 1,7, упаривают досуха, остаток экстрагируют кипящим ацетоном, экстракт концентрируют в токе сухого воздуха, остаток гидролизуют 2 н. HCl 2 часа, упаривают р-р досуха и обрабатывают как при выделении III. Выход II 48%,  $[\alpha]_D^{25} + 21,0^\circ$  (с 1; 5 н. HCl). Rf II и III 0,44 (фенол- $\text{NH}_3$ ), 0,43 (бутанол- $\text{CH}_3\text{COOH}$ -вода, 4:1:5), 0,73 ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}-\text{CH}_3\text{OH}$ -вода, 10:77:20). Из 9,5 г VIII в 125 мл 2 н. NaOH и 19,5 мл кбз-хлорида получают ди-кбз-DL-VIII (XI). Его высаживают 4 н. HCl и извлекают этилацетатом. Выход 6 г, т. пл. 164—165° (из этилацетата). Маточный р-р упаривают, остаток растворяют в горячем  $\text{CHCl}_3$ , из которого кристаллизуются 6,2 г ди-кбз-V (XII), т. пл. 123—125°. Гидрированием 30 г XII в 300 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 100 мл воды над Pd-чернью получают 60% V. К р-ру 45,8 г XI и 27,8 мл триэтиламина в 600 мл диоксана (охлаждение) прибавляют 24,4 мл изовалерилхлорида и через 1 час при 10° 26 мл  $\text{NH}_4\text{OH}$  (d 0,9). Выход IX 40%, т. пл. 223—224° (из водн. диметилформамида). Гидрированием 21,5 г IX в 400 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$  над Pd получают диацетат X (XIII) (масло). Р-р XIII и 1,15 г  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mg} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  в 300 мл воды доводят 2 н. LiOH до pH 6,5, прибавляют 1,8 г лиофилизованной порошкообразной амидазы, доводят р-р 2 н. LiOH до pH 8, разбавляют до 470 мл, инкубируют 5 час. при 38°, упаривают до 50 мл, диализуют при 5°, диализаты упаривают до 50 мл и р-р (pH 8) разделяют на колонке со смолой амберлит XE-64 (49  $\times$  4 см, Li<sup>+</sup>-форма), колонку промывают водой, отбирая фракции по 20 мл, и отбирают фракции с VII, R<sub>f</sub> 0,57. Колонку промывают 1%-ной  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и отбирают фракции, содержащие X (R<sub>f</sub> 0,94 в системе фенол- $\text{NH}_3$ ). Из фракций, содержащих VII, после очистки высаживают при pH 6,5 абс. этанолом VII, выход 88%,  $[\alpha]_D^{25} + 45,0^\circ$  (с 1; 1 н. HCl) (моногидрат). Из уксуснокислого элюата, содержащего X, после гидролиза 3 н. HCl (6 час.) и очистки на колонке дауекс-50 (H) в р-ре 1,5 н. HCl получают VI, выход 73%,  $[\alpha]_D^{25} + 45,5^\circ$  (с 1; 1 н. HCl). Кажущиеся константы диссоциации VI и VII:  $pK'_1$  1,8,  $pK'_2$  2,2,  $pK'_3$  8,8,  $pK'_4$  9,9. Вычислена изoelectр. точка (p J) 5,5. Для II, III, V, VI и VII приведены ИК-спектры поглощения.

Ю. Швачкин  
39809. N,N-Фталоил-L-глутаминовая кислота и некоторые ее производные. Типсон (N,N-phthaloyl-L-

glutamic acid and some derivatives. Tipson R. Stuart), J. Organ. Chem., 1956, 21, № 12, 1353—1357 (англ.)

Показано, что р-ция L-глутаминовой к-ты (I) с фталевым ангидридом (II) при 145—150° при последующей обработке кипящей водой приводит к образованию смеси-N, N-фталоил-L-глутаминовой к-ты III, N,N-фталоил-D, L-глутаминовой к-ты (IV), фталевой к-ты (V) и L-пироглутаминовой к-ты (VI). Изучена р-ция 1, 5-ангидрида III (VII) с  $\text{CH}_3\text{ONa}$  в метаноле и описаны условия, исключающие рацемизацию; получены в кристаллич. виде 1- и 5-метилвые эфиры III (VIII и IX, соответственно). Диэтиловый эфир N-(карбобензоксид)-I (X) полученный по методу Кинга и Кидда (King, Kidd, J. Chem. Soc., 1949, 3315) с колич. выходом, перекристаллизовывают, прибавляя к р-ру 44 г X в 200 мл бензола, 70 мл гексана и 150 мл бензола. Получают 35 г чистого X, т. пл. 95—97°,  $[\alpha]_D^{25} + 8,0^\circ$  (с 1,067; хлф.). Из X по указанной выше методике получают с колич. выходом диэтиловый эфир III (XI). Р-р 22 г XI в 225 мл лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 55 мл конц. HCl (к-та) кипятят 2 часа, упаривают р-р до 50 мл и фильтрат упаривают в вакууме, получают 8,5 г III, т. пл. 158—159°. Из маточного р-ра получают еще 2,1 г чистого III.  $[\alpha]_D^{25} + 23,8^\circ$  (с 1,007; 0,33 н. р-р  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ );  $[\alpha]_D^{25} - 42,6^\circ$  (с 1,033; 95%-ный сп.). При стоянии III с 0,33 н. р-ром  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  происходит размыкание N, N-фталоильного кольца. VII получают по указанной выше методике с выходом 88,4%, т. пл. 196—198°,  $[\alpha]_D^{25} - 43,1^\circ$  (с 1,75; диоксан). При обработке 5,1 г VII  $\text{CH}_3\text{ONa}$  в метаноле получают 2,6 г VIII, т. пл. 149—151°,  $pK'_a$  5,5 (50%-ный метанол) и 4,7 (вода),  $[\alpha]_D^{25} - 3,3^\circ$  (с 1,210; абс. метанол); дополнительно получают 1,4 г VIII с примесью IX, т. пл. 115—118°,  $pK'_a$  4,8 (50%-ный метанол) и 4,0 (вода),  $[\alpha]_D^{25} - 45,3^\circ$  (с 1,149; абс. метанол). После переосаждения этой порции из 8 об. этилацетата 14 об. гексана т-ра плавления и  $pK'_a$  не изменяются. Для р-ра в-ва в абс. этаноле с 40 000 (219 мк), 9 500 (240 мк) и 1800 (293 мк); УФ-спектр в 0,1 н. HCl аналогичен, в 0,1 н. NaOH наблюдается быстрое (в течение нескольких минут) размыкание N, N-фталоильной группы. Из маточного р-ра выделяют 0,6 г IX, т. пл. 110—113°,  $[\alpha]_D^{25} - 461^\circ$  (с 1,124; абс. метанол). Смесь 14,8 г II, 14,7 г I и 25 мл сухого н-ла кипятят на глицериновой бане при 180°, пока не отгонится 1,4 мл воды, прозрачный расплав охлаждают, растворяют в 100 мл ацетона, фильтруют, фильтрат упаривают в вакууме досуха, к остатку прибавляют 443 мл воды, кипятят смесь до полного растворения кристаллов, охлаждают, получают первую порцию кристаллов (6,6 г). Маточный р-р упаривают досуха, после обработки остатка 146 мл воды получают вторую порцию кристаллов 11,2 г, т. пл. 154—158°. После упаривания фильтрата досуха и обработки остатка 71 мл воды получают третью порцию кристаллов (0,8 г). Фракционированной кристаллизацией из воды получают несколько порций кристаллов, которые на основании т-р плавления оптич. вращения и ИК-спектров были идентифицированы как: V (3,7 г), IV (0,9 г), III (1,3 г), смесь III и IV (8,8 г) и VI (9,6 г). Две последние порции, содержавшие III и смесь III и IV, соединяют, перекристаллизовывают из 16 об. воды, полученные кристаллы экстрагируют при комнатной т-ре 4 об. ацетона, экстракт упаривают, остаток обрабатывают 5 об. холодной воды, после фильтрования получают 4,3 г бесцветных кристаллов с т. пл. 161—163°,  $[\alpha]_D^{25} - 41,2^\circ$  (с 1,553, 95%-ный сп.), представляющих смесь 3,3% IV и 96,7% III. Для VI, т. пл. 155—160° (ш метилэтилкетона),  $[\alpha]_D^{25} - 13,1^\circ$  (с 1,447; вода). При

повторении опыта, исходя из 0.2 моля I и II, продукт (54.9 г) разделили на следующие фракции: III (26 г, 47.4%), IV (5г, 9.1%), V (8.5 г, 15.5%), VI (8.8 г, 16%), неидентифицированное в-во, легко растворимое в воде (6.6 г, 12% по весу). Из III получают VII с выходом 88.5%, т. пл. 185—188°,  $[\alpha]_D^{25}$  —41.6° (с 1.155; диоксан), что указывает на содержание в в-ве 96.3% L-формы. При обработке 5.1 г VII 90%-ным от теоретич. кол-вом  $\text{CH}_3\text{ONa}$  в метаноле при  $t_{\text{ре}} -10^\circ$  получают 0.2 г чистого DL-VIII, 1.5 L-VIII с примесью IX, т. пл. 137—138°,  $pK_a$  5.5 (50% метанол) и 4.7 (вода),  $\epsilon$  40 000 (219 мк), 9500 (2400 мк) и 1800 (293 мк) (этанол),  $[\alpha]_D^{25}$  —47.4° (с 1.033; абс. метанол); третья порция (1.7 г) имеет т. пл. 98—102°,  $[\alpha]_D^{25}$  —43.4° (с 1.243; абс. метанол); четвертая порция (1 г) имеет т. пл. 83—88°,  $[\alpha]_D^{25}$  —41.4° (с 1.185; абс. метанол). Две последние порции представляют смесь VIII и IX с примесью метилового эфира N-( $\alpha$ -карбобензоксиглутаминовой к-ты. Остаток из маточного р-ра (1.2 г) далее не изучали. Из 3 г VII получают по описанной методике (Sheehan, Bolhofer, J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 2469), но без толуола, 3 г (89%) IX. После осаждения из 8 об. этилацетата 14 об. гексана получают порцию 1.2 г IX с примесью DL-формы, т. пл. 122—138°,  $pK_a$  4.1 (50% метанол) и 3.3 (вода),  $[\alpha]_D^{25}$  —44.1° (с 1.020; абс. метанол). После прибавления еще 10 мл гексана получают порцию 0.6 г смеси L-VIII и DL-формы VIII, т. пл. 118—120°,  $pK_a$  4.0 (50% метанол) и 3.2 (вода),  $[\alpha]_D^{25}$  —45.1° (с 1.008; абс. метанол). Приведены ИК-спектры III, IV—VIII, DL-VIII, IX и X. Ю. Ш.

39810. Реакция Дакина—Уэста. Часть II. Втор-аминокислоты. Бьюкенен, Рид, Томсон, Вуд (The Dakin—West reaction. Part II. Secondary amino-acids. Buchanan G. L., Reid S. T., Thomson R. E. S., Wood E. G.), J. Chem. Soc., 1957, Nov., 4427—4430 (англ.)

При кипячении с  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  N-фенилглицин (I) и аналогичные соединения превращаются в производные анилинацетона. Обсужден механизм р-ции. 0.15 моля I и 1.7 моля  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  кипятят 6 час. и разгоняют в вакууме, выход N-фенилацетидацетона (II) 67.6%, т. кип.  $\sim 115^\circ/0.15$  мм или  $\sim 135^\circ/1$  мм, т. пл. 79—80° (из петр. эф.); N-нитрофенилгидразон, т. пл. 182° (из сп.). В условиях, близких к описанному, получены: 1-(N-фенилпропионамидо)-бутанон-2 (III), выход 55%, т. кип. 125—130°/0.4 мм; оксим, т. пл. 125° (из сп.); N-метоксифенилацетидацетон (IV), выход 45%, т. кип. 136—138°/0.1 мм; оксим, т. пл. 118—119° (из воды); 2-N-фенилацетидацетон-3 (V), выход 13%, т. кип. 128—132°/0.2 мм; оксим, т. пл. 180—181° (из воды). Нитруют 7.2 г N-фенилацетуровой к-ты (VI) в 10 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0°) смесью 2 мл конц.  $\text{HNO}_3$  + 1.5 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $< 10^\circ$ ); через 40 мин.  $\sim 20^\circ$  выливают на лед, выход N- $\alpha$ -нитрофенилацетуровой к-ты 90%, т. пл. 191° (из  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). N- $\alpha$ -нитроанилинацетон (VII) получают двумя путями: а) при кипячении (1 час) 20.7 г VI со 110 мл  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ , выход VII 22%, т. кип. 130—135°/0.3 мм, т. пл. 151° (из сп.); б) при нитровании 7.2 г II в 5 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$  + 10 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  аналогично VI. При кипячении (4 часа)  $\alpha$ -анилин- $\alpha$ -метилпропионовой к-ты (VIII) с  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  получают: а) в-во с т. пл. 285° (из  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), б) в-во с т. пл. 330° (из нитробензола), в) ацетанилид. Из (а) и (б) выделены, по-видимому, полимеры. К VIII в р-ре  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  добавляют воду, выделяют  $\alpha$ -метил- $\alpha$ -(N-фенилацетидамидо)пропионовую к-ту, т. пл. 175—176° (из воды). Этиловый эфир V и N-формил-N-фенилглицин не реагируют с  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  и пиридином. Приведены ИК-спектры III, IV, V, VII. Часть I см. J. Chem. Soc., 1952, 2944.

А. Лютенберг

39811. Восстановление ионов  $\text{Cu}^{2+}$  тироксиподобными соединениями. Фриден, Флитман (Reduction of cupric ions by thyroxine-like compounds. Frieden Earl, Flitman Robert), Arch. Biochem. and Biophys., 1956, 64, № 2, 513—516 (англ.)

Тироксин (I), 3,5-дйодтирозин (II), 3,5-дйодтирозин (III), 3',3,5-трийодтирозин (IV) и пропионово-кислый аналог I (V) способны восстанавливать *in vitro* ионы  $\text{Cu}^{2+}$  до ионов  $\text{Cu}^+$ . Р-ция протекает при прибавлении 1 мл  $3 \times 10^{-4}$  M р-ра I, II, III, IV или V в 70%-ном водн. ацетоне к 2 мл 70%-ного водно-ацетонового р-ра, содержащего  $1.5 \times 10^{-4}$  M  $\text{CuCl}_2$  и  $3.75 \times 10^{-4}$  M куприна (2,2'-дихинолина) при pH 7.2. Наиболее активным восстановителем оказался V. Высказано предположение, что указанная р-ция может иметь отношение к биосинтезу различных йодированных производных тирозина, а также может способствовать выяснению роли тиродиновых гормонов в окислительном метаболизме. Ю. Швачкин

39812. Действие азотистой кислоты на тирозин. Петер, Варшань (Salétromossav hatása tirozínra. Péter Ferenc, Varsányi György), Magyar kém. folyóirat, 1957, 63, № 9, 233—236 (венг.; рез. нем.)

Изучали изменения, происходящие в тирозине в солянокислой среде под влиянием  $\text{HNO}_2$ . Полярографич. ступени тирозина, обработанного  $\text{HNO}_2$ , и его УФ-спектр сравнивали с аналогичными ступенями и спектром нитрозо-, диазоний- и азосоединений. При этом выяснили, что под влиянием  $\text{HNO}_2$  из тирозина возникает соединение, содержащее азогруппу. Так как нитрозоступень не наблюдалась, а диазониновая ступень наблюдалась в промежуточной фазе превращения тирозина, то можно сделать вывод, что под влиянием  $\text{HNO}_2$  в тирозине возникает диазониновая группа (через нитрозогруппу). Образовавшаяся диазониновая соль с неизмененным тирозином и с оксиди-тирозином, полученным при нагревании и подщелачивании, превращается в азосоединение.

А. Хаусманн

39813. L- $\beta$ -Метионин и родственные соединения. Баленович, Флеш, Ямбрешич (L- $\beta$ -Methionine and related compounds. Balenović K., Fleš D., Jambrešić I.), Croat. chem. acta, 1956, 28, № 4, 303—305 (англ.; рез. сербо-хорв.)

Описан синтез L- $\beta$ -метионина (I) и L- $\beta$ -гомодиенколевой к-ты (II) из S-бензил-L- $\beta$ -гомоцистеина (III). К р-ру 0.9 г III в 50 мл жидкого аммиака (IV) постепенно прибавляют 0.3 г Na (до появления исчезающего синего окрашивания смеси), 0.68 г  $\text{CH}_3\text{I}$ , 0.53 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и оставляют испаряться. Остаток после обработки водн. р-ра углем разбавляют 600 мл воды, пропускают через «амберлит IR-100» (300 г, 40—50 меш) со скоростью 300 мл/час, промывают колонку водой и 1%-ным вод. пиридином (4 л), элюат упаривают в вакууме. Выход неочищ. I 84%, т. пл. 166—167° (разл.; из сп. + ацетона, 2:1),  $[\alpha]_D^{20}$  —23  $\pm$  1° (с 1.535; вода),  $R_f$  0.33 (бутанол-лед,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ -вода, 10:3:8). Из 0.9 г III в 30 мл IV, 0.23 г Na и 0.5 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  аналогично получают II, выход 68%, т. пл. 213° (разл.; из водн. сп.),  $[\alpha]_D^{25}$  —110  $\pm$  2° (с 0.71, вода),  $R_f$  0.59 (фенол-вода).

Ю. Швачкин

39814. Синтез DL-каналина, DL-канаванина и родственных соединений. Найберг, Кристенсен (The synthesis of DL-canaline, DL-canavanine and related compounds. Nyberg David D., Christensen Bert E.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 5, 1222—1226 (англ.)

Описан синтез DL-каналина (DL-2-амино-4-(аминокси)-масляной к-ты) (I) из  $\alpha$ -амино- $\gamma$ -бутиролактона (II), получение из I DL-канаванина (DL-2-амино-4-





ние 1:20—100) получены III (с  $n$  от 15 до 45). III ( $n=50$ ) дебензилировали Na в жидком  $\text{NH}_3$  и остаток растворяли в 15 мл 1 н. HCl. После экстракции эфиром при нейтр-ции из водн. слоя осаждаются I, выход 0,3 г,  $[\alpha]_D^{20} -20,0^\circ$  (с 4,5; в лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). Из р-ра I в 2 н. HCl ацетоном осаждаются хлоргидрат I. Из водн. р-ра I при обработке пикриновой к-той осаждаются пикрат I. I дает нерастворимые комплексы с ионами Cu, Zn, Mg, Ag, и Hg. I гидролизует 6 н. HCl. Приведены  $pK_0$ ,  $\Delta H'$ , растворимость в к-тах и щелочах.

Р. Костяновский

39817. Реакции аминокислот и пептидов с ароматическими альдегидами. II. Конденсация эфиров саркозина под влиянием ультрафиолетового света. Спитцер, Хавинга (Reactions of amino-acids and peptides with aromatic aldehydes. II. Condensations of sarcosine esters under the influence of ultra-violet irradiation. Spitzer E. L. T. M., Havinga E.), Recueil trav. chim., 1957, 76, № 6, 523—528 (англ.)

Изучалась р-ция этилового (I) и метилового (II) эфиров саркозина с  $n$ -нитробензальдегидом (III),  $n$ -нитросалициловым альдегидом (IV) и  $n$ -хлорбензальдегидом (V) под действием УФ-света. При этом образуются рацемич. производные оксазолидинов, которые при действии спирт. р-ра HCl образуют соответствующие эфиры N-метил- $\beta$ -нитрофенилсерина (VI), N-метил- $\beta$ -2-окси-4-нитрофенилсерина и N-метил- $\beta$ - $n$ -хлорфенилсерина с т. пл. соответственно 188—189° (из сп.-эф.), 191,5—192° (из пропанола-2) и 157—158° (из бутанола). При взаимодействии 1,3 мл I с 3 г III в 25 мл абс. спирта (16 час., УФ-свет) получено путем дробной кристаллизации из спирта,  $n$ -бутанола, пропанола-2,  $\text{CH}_3\text{OH}$  и смеси спирт-ацетон-вода 3 стереоизомерных этиловых эфира 4-карбоксит-3-метил-2,5-динитрофенилоксазолидина с т. пл. 119—120° (320 мг), 117—119° (270 мг) и 151—153° (90 мг). Из маточного р-ра выделено 370 мг хлоргидрата этилового эфира N-метил- $\beta$ -нитрофенилсерина. Аналогично из 0,02 моля II и 0,04 моля III в 30 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  получено 3 стереоизомера метилового эфира 4-карбоксит-3-метил-2,5-динитрофенилоксазолидина с т. пл. 158—160° ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) (350 мг), 129,5—130,5° (150 мг) и 181,5° (30 мг) (из  $\text{CH}_3\text{OH}$  и пропанола-2). При р-ции 2,1 мл I и 2,7 г IV в 50 мл спирта получены 3 стереоизомерных этиловых эфира 4-карбоксит-3-метил-2,5-ди-(2-окси-4-нитрофенил)-оксазолидина, т. пл. 180—181° (500 мг; из сп.), 156—157° (300 мг; из 70%-ного сп.), 179—180° (580 мг). При р-ции 0,7 мл I с 0,7 г V в 10 мл спирта образуется этиловый эфир 4-карбоксит-3-метил-2,5-динитрофенилоксазолидина (100 мг), т. пл. 91°. Описано превращение этилового эфира II в метиловый. Высказаны предположения о конфигурации полученных соединений. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 57664.

Б. Токарев

39818. Синтезы пептидов аминокислотом активных сложных эфиров. IV. Боданский, Селке, Тёмкен, Вейс (Peptidsynthese durch Aminolyse von aktiven Estern, IV. Bodanszky M., Szelke M., Tömörkeny E., Weisz E.), Acta chim. Acad. sci. hung., 1957, 11, № 1—2, 179—184 (нем.; русск., англ.)

Взаимодействием  $n$ -нитрофениловых эфиров защищенных аминокислот с амидами и эфирами аминокислот получены: амид фталилглицилглицина (I), фталилглицил- $\beta$ -аспарагин (II), амид фталил- $\beta$ -лейцилглицина (III), этиловый эфир фталилглицилглицина (IV) и хлоргидрат бензилового эфира S-бензил-L-цистеинил-L-пролил-L-лейцилглицина (V). 0,005 моля  $n$ -нитрофенилового эфира фталилглицина (VI) в 10 мл диметилформамида (VII), 0,005 моля триэтиламина (VIII) и 0,005 моля хлоргидрата амида глицина (IX) нагревают 50 мин. ( $\sim 100^\circ$ ) и смесь разбавляют водой. Выход I 80%, т. пл. 252—253°

(разл.; из воды). Аналогично получают III (нагревание 30 мин.), выход 92,5%, т. пл. 188° (из воды),  $[\alpha]_D^{20} +20^\circ$  (с 1;  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). I и III получены также из хлорангидридов фталилглицина и фталил- $\beta$ -лейцина и IX. К р-ру 0,005 моля VI в 15 мл диоксана и 5 мл воды, прибавляют 0,8 г моногидрата L-аспарагина, 0,7 мл VIII (за 5 мин.), 10 мл воды и нагревают 5 мин. ( $\sim 100^\circ$ ). Добавлением 8 мл 1 н. HCl-к-ты и 60 мл воды выделяют II, выход 63,5%, т. пл. 210° (из воды). К 0,005 моля VI в 10 мл этилацетата (X) прибавляют 0,8 г хлоргидрата этилового эфира глицина и 0,8 мл VIII. Выход (через  $\sim 12$  час.) IV 97,5%, т. пл. 194—195° (из сп.), 0,0076 моля этилового эфира карбобензоксид (кбз)-L-пролил-L-лейцилглицина в 60 мл спирта и 0,6 мл конц. HCl гидрируют над 0,4 г 10%-ного Pd/C, сгущают в вакууме, растворяют 20 мл  $\text{CHCl}_3$  и высаживают хлоргидрат этилового эфира L-пролил-L-лейцилглицина (XI) эфиром. Растворяют XI, прибавляют 1,28 мл VIII, упариванием фильтрата в вакууме выделяют 2,5 г XI. К 25 г XI в 15 мл X прибавляют 0,0065 моля  $n$ -нитрофенилового эфира S-бензил-N-кбз-L-цистеина и оставляют на  $\sim 48$  час. при  $\sim 20^\circ$  (pH 7), промывают 0,5 н. HCl, 1%-ным р-ром  $\text{NaHCO}_3$ , 1%-ным р-ром  $\text{NH}_3$  и 0,1 н. HCl, при этом объем р-ра каждый раз доводят этилацетатом до первоначального, после сгущения получают 4,28 г сиропообразного в-ва. 3,2 г последнего в 40 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  омыляют 2,5 мл 2 н. NaOH (1 час,  $\sim 20^\circ$ ), фильтруют с 0,5 г угля, подкисляют HCl и разбавляют водой. Выделившийся N-кбз-S-бензилтетрапептид (XII) кристаллизуется при  $\sim 0^\circ$ . К 2,9 г XII в 350 мл жидкого  $\text{NH}_3$  прибавляют 0,6 г Na и постепенно 1 мл хлористого бензила. Через 30 мин. добавляют 1 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_3$  испаряют, остаток растворяют в воде, экстрагируют эфиром, подкисляют HCl до pH 4,6, экстрагируют  $\text{этор-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ , отгоняют спирт в вакууме, остаток растворяют в 5 мл  $\text{CHCl}_3$  и высаживают S-бензил-L-цистеинил-L-пролил-L-лейцилглицин эфиром, выход 235 г. Его этерифицируют как обычно бензиловым спиртом при пропускании сухого HCl, р-р сгущают при 5 мм и к остатку прибавляют 200 мл гексана; выход V 43%, т. пл. 192° (из сп.),  $[\alpha]_D^{20} -76^\circ$  (с 0,75; сп.). Сообщение III см. РЖХим, 1956, 32637.

Р. Грачева

39819. О синтезе пептидоподобных соединений из аминокислот и аминокислот. IV. Валил- и лейцил-N-глюкозамин и их O-ацетаты. Берто, Штреккер (Zur Synthese peptidähnlicher Verbindungen aus Aminosukcern und Aminosäuren. IV. Über Valyl- und Leucyl-N-glucosamin und deren O-Acetate. Bertho Alfred, Strecker Elisabeth), Liebigs Ann. Chem., 1957, 607, № 1-3, 194—201 (нем.)

Синтезированы валил-N-глюкозамин (I) и лейцил-N-глюкозамин (II), а также их O-ацетаты из хлорангидридов  $\alpha$ -азидожирных к-т (IIIa и б) ( $\alpha$  изовалерил, б изокапроил). Взаимодействием глюкозамина (IV) и III получены  $\alpha$ -азидоацил-N-глюкозамин (Va, б), гидрирование которых приводит к образованию хлоргидратов I и II. Из 20 г  $\alpha$ -азидоизовалериановой к-ты (Forster M. O., Müller R., J. Chem. Soc., 1909, 95, 198) и 13 мл  $\text{SOCl}_2$  ( $\sim 100^\circ$ , 1 час) получено 89% IIIa, т. кип. 53°/10 мм. 2,16 г хлоргидрата IV растворяют в 10 мл 1 н. NaOH и при охлаждении и размешивании приливают одновременно по каплям 10 мл 1 н. NaOH и 1,62 г IIIa, выход Va 50%, т. пл. 184° (разл.; из сп.),  $[\alpha]_D^{20} +45,9^\circ$  (10 мин.)  $\rightarrow +17,4^\circ$  (24 часа); с 3,83; вода. Р-р 1 г Va в 13 мл 0,2 н. HCl гидрируют 2 часа над 50 мг  $\text{PtO}_2$ , выход хлоргидрата I 64%, т. пл. выше 250°,  $[\alpha]_D^{20} +31,3^\circ$  (10 мин.)  $\rightarrow +24,6^\circ$  (55 мин., с 3,12; вода). 2,25 г 1,3,4,6-тетраацетата IV (VI) растворяют в 20 мл  $\text{CHCl}_3$ , прибавляют 1 мл  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  и ( $0^\circ$ ) 1,15 г IIIa; через 24 часа получают 58% тетраацетил-Va (VII), т. пл. 179° (выделение  $\text{N}_2$  из



сп.),  $[\alpha]_D^{25} + 7,87^\circ$  (с 3,176; хлф.). Из 1 г VII гидрированием получают 62% тетраацетил-I, т. пл.  $182^\circ$  (разл.),  $[\alpha]_D^{25} + 23,2^\circ$  (с 2,49; хлф.). 166 г этилового эфира  $\alpha$ -бромизокапроновой к-ты смешивают с 180 мл спирта, прибавляют 145 г азид натрия и кипятят 72 часа, выход этилового эфира  $\alpha$ -азидоизокапроновой к-ты (VIII) 75,4%, т. кип.  $87,5-88^\circ/10$  мм. 37 г VIII в 25 мл абс. спирта и 45 мл 20%-ного р-ра KOH кипятят 2 часа; спирт отгоняют, остаток подкисляют разб.  $H_2SO_4$  и извлекают эфиром; после перегонки получают 73%  $\alpha$ -азидоизокапроновой к-ты (IX), т. кип.  $78-80^\circ/0,01$  мм. Из 15,7 г IX и 9,4 мл  $SOCl_2$  ( $\sim 100^\circ$ , 1 час) получено 83% IIIб, т. кип.  $68^\circ/10$  мм. По описанному выше методу из 2,16 г хлоргидрата IV и 1,76 г IIIб получен Vб, выход 50%, т. пл.  $193^\circ$  (разл.),  $[\alpha]_D^{20} + 41,1^\circ$  (5 мин.)  $\rightarrow +17,6^\circ$  (22 часа; с 0,51; 50%-ный  $CH_3OH$ ). Гидрированием 1 г Vб, как описано выше, получено 47% II, при  $135^\circ$  темнеет, при  $168^\circ$  пенится,  $[\alpha]_D^{25} + 15,7^\circ$  (10 мин.)  $\rightarrow +1,9^\circ$  (7 час.; с 2,1; вода). Из 6,94 г VI в 65 мл  $CHCl_3$ , 1,5 мл  $C_5H_5N$  и 3,85 г IIIб получают 58% 1,3,4,6-тетраацетата Vб (X), т. пл.  $176^\circ$  (разл.; из сп.),  $[\alpha]_D^{25} + 16,2^\circ$  (с 1,23; хлф.). Гидрированием 0,5 г X в 14 мл этилацетата получают 51% 1,3,4,6-тетраацетата II, т. пл.  $179^\circ$  (разл.; из сп.),  $[\alpha]_D^{25} + 24,1^\circ$  (с 1,16; хлф.). Сообщение III см. РЖХим, 1956, 39662.

А. Юркевич  
39820. Синтез и биологические свойства некоторых 5,6-дихлорбензимидазолрибозидов. Кисман, Чайльд, Уейсс (Synthesis and biological properties of certain 5,6-dichlorobenzimidazole ribosides. Kissman Henry M., Child Ralph G., Weiss Martin J., J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 5, 1185—1188 (англ.)).

Синтезированы 1- $\beta$ -D-рибофуранозил-5,6-дихлорбензимидазол (I) и  $\alpha$ - и  $\beta$ -анамеры 1-(5-дезоксид-рибофуранозил)-5,6-дихлорбензимидазола (II и III, соответственно). Показано, что I не способен подавлять рост вируса инфлюэнцы штамма PR8 в организме мышей. Установлено, что I, II и III неактивны по отношению к ряду других вирусов в тканевых культурах, in ovo и в организме мышей. К 100 мл горячего р-ра 0,1 н. NaOH прибавляют горячий р-р 18,7 г 5,6-дихлорбензимидазола в 100 мл этанола и 250 мл горячей воды, поддерживая т-ру при  $70^\circ$ , прибавляют при перемешивании р-р 27,1 г  $HgCl_2$  в 60 мл горячего этанола и затем 500 мл  $\times 2$  горячей воды, выпадает 1-хлормеркур-5,6-дихлорбензимидазол (IV), выход 94%. 7,9 г 1-ацетил-2,3,5-трибензоил-D-рибофуранозы и 1 мл  $CH_3COCl$  прибавляют к 350 мл эфирного р-ра HCl (насыщ. при  $0^\circ$ ), выдерживают смесь 3 дня при  $-3^\circ$ , упаривают в вакууме ( $20^\circ$ ), остаток высушивают упариванием с бензолом и растворяют в 25 мл ксилола; полученный р-р прибавляют к азеотропической высушенной суспензии 6,58 г IV в 200 мл ксилола, кипятят 3 часа при перемешивании, фильтруют через целит и упаривают в вакууме досуха. Остаток растворяют в смеси 150 мл  $CHCl_3$  и 30 мл 30%-ного водн. KJ,  $CHCl_3$ -слой промывают 20 мл р-ра KJ, 20 мл воды и упаривают в вакууме. Вязкий остаток растворяют в 150 мл эфира, обезбечивают углем, снова упаривают в вакууме, остаток растворяют в 40 мл абс. метанола, прибавляют 1,5 мл 1 н. р-ра  $CH_3ONa$  в метаноле, кипятят 40 мин., поддерживая pH 8, и концентрированием в вакууме получают I, выход 68%, т. пл.  $215-216^\circ$  (из сп.),  $[\alpha]_D^{25} - 63,3^\circ$  (с 2,05; пиридин). Аналогично из 5,2 г 1,2,3-триацетил-5-дезоксид-D-рибофуранозы и 8,44 г IV получают смесь II и III, которую очищают аналогично I кристаллизацией из  $CH_2Cl_2$  с добавлением эфира, выход 1,68 г, т. пл.  $122-133^\circ$ . Из маточного р-ра выделяют вторую порцию этой смеси (2 г). Порцию 1,68 г подвергают распределительной хроматографии на целите в системе

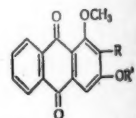
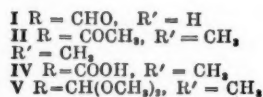
гептан — этилацетат — метанол — вода (3:2:3:2) в колонке размером  $65,5 \times 3$  см. Элюат контролируют по УФ-поглощению при 288 мμ. Первые 440 мл элюата отбрасывают, последующие 1155 мл концентрируют в вакууме, получают 1,46 г (24%) III, т. пл.  $131-132^\circ$  (из эф. +  $CH_2Cl_2$ ),  $[\alpha]_D^{25} - 20,3^\circ$  (с 0,98; сп.). Вторую порцию смеси II и III (2 г) хроматографируют на целите в той же системе (колонка  $61 \times 3$  см); первые 470 мл элюата отбрасывают, следующие 895 мл упаривают и растиранием с эфиром получают 0,84 г в-ва с т. пл.  $130-160^\circ$ . Их повторно хроматографируют на целите в системе гептан — этилацетат — метанол — вода (3,5:2:3:2); первые 840 мл элюата отбрасывают, последующие отбирают фракциями по 50 мл, упаривают и определяют т-ру плавления остатка. Первые 10 фракций содержат преимущественно III (т. пл.  $127-130^\circ$ ), следующие 3 фракции — смесь II и III (т. пл.  $124-175^\circ$ ) и последние 5 фракций — в-во с т. пл.  $173-183^\circ$ . Из последних получают 0,3 г (5%) II, т. пл.  $182-183^\circ$  (из  $CHCl_3$ ),  $[\alpha]_D^{25} + 12,1^\circ$  (с 0,99; сп.). Описана методика испытаний I, II и III на анти-вирусную активность. Приведены УФ-спектры для I, II и III.

Ю. Швакин  
39821. Упрощенный метод приготовления  $\alpha$ - и  $\beta$ -элеостеариновых кислот и исправленный спектрофотометрический способ для их определения. Гофман, О'Коннор, Хейнзелман, Бикфорд (A simplified method for the preparation of  $\alpha$ - and  $\beta$ -eleostearic acids and a revised spectrophotometric procedure for their determination. Hoffman Joan S., O'Connor R. T., Heinzelman D. C., Bickford W. G., J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1957, 34, № 7, 338—342 (англ.)).

Свободная  $\alpha$ -элеостеариновая к-та ( $\alpha$ -I) как и ее глицерид, содержащийся в тунговом масле, легко превращаются в  $\beta$ -изомер в контакте с насыщ. водн. р-ром KJ на рассеянном дневном свете за несколько дней ( $\sim 20^\circ$ ). Чистые  $\alpha$ -I и  $\beta$ -I получены кристаллизацией из 95%-ного спирта ( $-20^\circ$ , затем  $+5^\circ$ ), во избежание окисления при фильтровании кристаллы I должны быть защищены от воздуха слоем р-ра или пара р-рителя. Приведены кривые и даны ИК- и УФ-спектры  $\alpha$ -I и  $\beta$ -I, а также ИК-спектры насыщ. жирных к-т с четным числом C-атомов, от  $C_8$  до  $C_{16}$ ; по спектральной кривой можно судить о длине C-цепи. Уточнены предложенные ранее (O'Connor R. T. и др., J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1947, 24, 212) ур-ния для спектрофотометрич. определения содержания  $\alpha$ -I и  $\beta$ -I.

А. Лютенберг  
39822. Химия растений рода *Damnacanthus*. V. Некоторые производные дамнакантала — диметилловый эфир мунджистина. Номомура (Chemistry of damnacanthus genus. V. Some derivatives of damnacanthal — munjistin dimethyl ether. Nomomura Susumu, Pharmac. Bull., 1957, 5, № 4, 366—368 (англ.)).

Дамнакантал (I) при взаимодействии с  $CH_2N_2$  в ацетоне + эфир (ср. РЖХим, 1957, 71812) дает метилкетон  $C_{18}H_{14}O_5$  (II), т. пл.  $175^\circ$  (из  $CH_3OH$ ). При нагревании с  $(CH_3)_2SO_4 + K_2CO_3$  в ацетоне (5 час.) из I



образуются его монометилловый эфир (III), т. пл.  $125^\circ$  (недостаточно очищ.) и метилдамнакантовая к-та, т. е. диметилловый эфир мунджистина (IV), т. пл.  $263-265^\circ$  (оба из ацетона). Нагреванием I с  $CH_3J + Ag_2O$  (1 час) получают «триметилловый эфир I»

$C_{10}H_{18}O_6$  (V), т. пл.  $145^\circ$  (из  $CH_3OH$ ). Приведены кри-  
ст. и данные ИК-спектров II, III, V, анила I и гид-  
разона I. Сообщение IV см. РЖХим, 1958, 4810.

А. Васильев

19823. Относительные и абсолютные конфигурации катехинов и эпикатехинов. Берч, Кларк-Льюис, Робертсон (The relative and absolute configurations of catechins and epicatechins. Birch A. J., Clark-Lewis J. W., Robertson A. V., J. Chem. Soc., 1957, Aug., 3586—3594 (англ.))

Тетраметилловый эфир (—)-эпикатехина (I), т. пл. 136–139°,  $[\alpha]_D^{20} -55^\circ$  (с 4;  $C_2H_5Cl_4$ ), восстановлением и последующим метилированием превращен в 1-(3,4-диметоксифенил)-3-(2,4,6-триметоксифенил)-пропанол-2 (II), в котором преобладает (+)-стереоизомер (знаки + и — приписаны, исходя из вращения пропанолов в апротонных р-рителях). Тем же способом тетраметилловый эфир (+)-катехина (III) превращен в II с преобладанием (—)-II. Очевидно III и I, а следовательно, и свободные (+)-катехин (IV) и (—)-эпикатехин (V), имеют противоположные конфигурации у C(3); эпимеризация же (+)-IV в (+)-V или (—)-IV в (—)-V происходит в результате обращения арильной группы у C(2). Получение в некоторых случаях рацемата II объясняется, вероятно, промежуточным образованием кетона, затем восстанавливающегося. Во всех случаях наблюдалось образование 1-(3,4-диметоксифенил)-3-(2,4,6-триметоксифенил)-пропана (VI). Триметилловый эфир (—)-эпифафезелина, т. о. 5,7,4'-триметоксифлаванол-3 (VII) при восстановлении и метилировании образует смесь 1-(4-метоксифенил)-3-(2,4,6-триметоксифенил)-пропана (VIII) и 1-(4-метоксифенил)-3-(2,4,6-триметоксифенил)-пропанол-2 (IX), последний с преобладанием (—)-изомера. Для сравнения ИК-спектров II и IX синтезированы и другим путем. Для определения абс. конфигураций флаванолов впервые применен описанный ранее (РЖХим, 1954, 12613—12615) метод синтеза атролатиновой к-ты (X). Избыток (—)-изомера в X, полученной из I или из VII, судя по  $[\alpha]_D$ , составлял соответственно 43 и 81%; аналогичный опыт с III не удался. По-видимому, IV имеет конфигурацию 2R:3S (РЖХим, 1956, 74531), а V — конфигурацию 2R:3R в отношении заместителей — арила при C(2) и HO-группы при C(3). Аналогичную с IV конфигурацию имеет (+)-галлокатехин, а аналогичную с V имеют (—)-эпигаллокатехин и (—)-эпифафезелин. В проекционных ф-лах Фишера (если C(2)-атом писать ниже C(3)-атома), 3S отвечает L, а 3R — D-конфигурации. Судя по ИК-спектрам метиловых эфиров, предпочтительные конформации: для IV арил при C(2) П, а HO при C(3) П; для V арил при C(12) Э, а HO при C(3) П. При взаимодействии 2,4 г I с 0,3 г Na в 25 мл спирта + 400 мл жидкого  $NH_3$  с последующей обработкой извлеченных щелочью фенолов посредством  $(CH_3)_2SO_4$  получают VI, выход 18%, т. пл. 88–89° (из сп.), и II, выход 12%, т. пл. 87–88° (из циклогексана + 10% бэл. или сп.),  $[\alpha]_D^{20} + 1,0^\circ$  (с 8; хлф.),  $[\alpha]_D^{18} + 0,6^\circ$  (с 10;  $C_2H_5Cl_4$ ),  $[\alpha]_D^{20} -1,7^\circ$  (с 10; сп.). Аналогично из III получают 12% VI и 8% II,  $[\alpha]_D^{20} -2,5^\circ$  (с 4; хлф.),  $[\alpha]_D^{25} + 1,0^\circ$  (с 4; сп.). При удвоении кол-ва Na при восстановлении III выход VI возрастает до 66%, и II до 10%; из фенолов, до метилирования, выделен 1-(3,4-диметоксифенил)-3-(2-окси-4,6-диметоксифенил)-пропан, т. пл. 94–95° (из циклогексана-сп.). Восстанавливая III без спирта, получают 18% VI и 23% (±)-II. Из VII образуются 17–42% VIII, т. пл. 67–68° (из сп.), и 15–28% IX, т. пл. 77–78° (из petr. эф.),  $[\alpha]_D^{24} -3,2^\circ$  (с 18;  $C_2H_5Cl_4$ ),  $[\alpha]_D^{23} -4,6^\circ$  (с 5; сп.);  $-1,4^\circ$  (с 5; хлф.). Из триметилового эфира флороглюцина и  $ClCH_2CN$  синтезируют ω-хлор-2,4,6-триметоксифафезеол, выход 87%, а из последнего  $[CH_2COOK$

$\text{CH}_3\text{COOH}$  и  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ ]  $\omega$ -ацетокси-2,4,6-триметокси-ацетофенон (XI), выход 97%, т. пл. 111—112° (из этилацетата). При конденсации 4 г XI с 2,8 г вератрового альдегида в 40 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  + 4 г  $\text{KOH}$  + 4 мл воды образуется 3-(3,4-диметоксифенил)-1-(2,4,6-триметоксифенил)-пропандион-1,2 (XII), выход 1,6 г, т. пл. 155—157° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Подобной конденсацией XI с  $n$ -анисовым альдегидом получен 3- $n$ -метоксифенил-1-(2,4,6-триметоксифенил)-пропандион-1,2 (XIII), т. пл. 153° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). При гидрировании XII и XIII над скелетным Ni образуются соответственно (+)-II, выход 86%, и ( $\pm$ )-IX. Из I и хлорангидрида фенилглиоксильной к-ты получен сложный эфир  $\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{O}_8$  (XIV), выход 30%, т. пл. 174—175° (из сп.),  $[\alpha]^{20D} = -29,2^\circ$  (с 3; хлф.), а из него (действием  $\text{CH}_3\text{MgI}$ ) получена X, т. пл. 85—93° (из петр. эф.),  $[\alpha]^{20D} = -16,4^\circ$  (с 2; сп.). Аналогично из III образуются: сложный эфир (изомер XIV), выход 95%, т. пл. 106—107° (из сп.),  $[\alpha]^{20D} = +4,4^\circ$  (с 4; хлф.), и далее X  $\text{C}_{29}\text{H}_{30}\text{O}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ , т. пл. 85—90° (из петр. эф.),  $[\alpha]^{21D} = -1,1^\circ$  (с 28; сп.); из VII — соответственно сложный эфир  $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{O}_7$ , выход 95%, т. пл. 123—124° (из сп.),  $[\alpha]^{20D} = -32^\circ$  (с 5; хлф.), и далее X, т. пл. 107—111°,  $[\alpha]^{20D} = -30,4^\circ$  (с 5; сп.). Приведены данные ИК-спектров I, II, III, IX, XII и XIII (ср. РЖХИ, 1956, 58207; 1957, 26818). Н. Волькенга

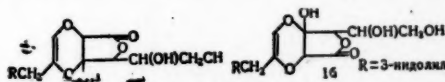
Н. Волькенау

39824. Абсолютная конфигурация (+)-дигидрокверцетина. Кларк-Льюис, Коротник (Absolute configuration of the (+)-dihydroquercetin. Clark-Lewis J. W., Korytnik W.), Chemistry and Industry, 1957, № 43, 1418—1419 (англ.)

(+) - Дигидрокверцетин (I) превращен в левовращающий тетраметилловый эфир, т. пл. 166—167°,  $[\alpha]_D^{25} -23,4^\circ$  (с 2,3; хлф.); гидрированием последнего с  $\text{PtO}_2$  получен тетраметилловый эфир (+) - катехина, т. пл. 140—141°,  $[\alpha]_D^{25} -9,8^\circ$  (с 1,6; хлф.), конфигурация которого известна (см. пред. реф.). Этим подтверждается, что природные дигидрофлавонолы имеют 2Н-3Н-транс-конфигурацию (ср. РЖХим, 1956, 36036). При рацемизации I действием  $\text{HCl}$  (к-ты) образуются только транс-рацемат; по-видимому, эта конфигурация более устойчива. Д. Чернышев

Д. Чернышева

39825. О строении аскорбингена. Предварительное сообщение. Прохазка, Шанда, Шорм (Ostruktura askorbigenu. Předběžné sdělení. Procházka, Zelimír, Šanda Vladislav, Šorm František), Chem. listy, 1957, 51, № 6, 1197—1198 (чешск.). Аскорбинген  $C_{17}H_{17}O_7N$  (I), встречающийся в *Brassica oleracea* по показаниям ИК- и УФ-спектров содержит некожьюгированное  $\gamma$ -лактонное кольцо (ЛК), при гидрировании дает в-во  $C_{17}H_{29}O_7N$  (II). В условиях кислотного гидролиза II не изменяется, в от-



личие от I, не дает аскорбиновой к-ты (III), но сохраняет в молекуле ЖК. В щел. среде II дает к-ту, на окисление которой расходуется 3 экв  $\text{H}_2\text{O}_2$ , и образуется 2 молекулы  $\text{HCOOH}$ . В щел. среде I очень быстро переходит в соединение  $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{O}_6\text{N}$  (IV), которое при повышенной т-ре в щел. среде, подобно I, частично переходит в гетероауксин и индолкарбоновую-3 к-ту, однако не дает III. IV не имеет  $\text{CO}$ -группы, при окислении его расходуется 3 экв  $\text{H}_2\text{O}_2$ , при гидрировании 5 молекул  $\text{H}_2$ . При действии  $\text{CH}_3\text{N}_2$  на I получается в-во  $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{O}_7\text{N}$  (V), которое не содержит  $\text{CH}_3\text{O}$ -группы, но однако содержит ЖК. УФ-спектры IV и V не отличаются от УФ-спектра I. Обсуждаются структурные ф-лы полученных соединений и для I предлагается структурная ф-ла (Ia) или (Iб). См. также РЖХим. 1957, 34529. А. Емр

**A. Emr**



39826. Неразрешенные проблемы в химии флавоноидов. Уилер (Unsolved problems in flavonoid chemistry. Wheeler T. S.), Res. Chem. Progr., 1957, 18, № 3, 132—161 (англ.)

Обзор. Библ. 67 назв. Л. А.  
39827. Метод десульфирования хондритинсульфата. Кантор, Шуберт (A method for the desulfation of chondroitin sulfate. Kantor Thomas G., Schubert Maxwell), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 1, 152—153 (англ.)

Предложен метод полного десульфирования хондритинсульфата (I) разб. р-ром HCl в CH<sub>3</sub>OH при ~ 20°. При этом образуется метиловый эфир десульфированного I (II). Щел. гидролиз II приводит к десульфированному I (III). Из Ca-соли I получают K-соль обработкой смоллой дауекс-50 (K<sup>+</sup>-форма). 2,4 г высушенной K-соли I встряхивают 1 день с 400 мл 0,06 M р-ра HCl в CH<sub>3</sub>OH, осадок растворяют в 50 мл воды и после диализа и обработки 300 мл спирта получают ~ 80% II. В метанольном фильтрате обнаружен CH<sub>3</sub>KS<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. II не осаждается гексаминокобальтихлоридом и гексонитратным комплексом, не обнаруживает метахромазии (в отношении изменения опич. плотности метиленовой сини при 570 и 660 мμ) в широком интервале хроматронных конц-ий. 250 мг II обрабатывают 1—2 дня 10 мл 0,1 M р-ра NaOH, оттитровывают HCl, диализуют, прибавляют CH<sub>3</sub>COOK и 4 объема этанола и получают K-соль III (выход 90%), которая обладает свойствами, сходными с III, не изменяется при действии метанольного р-ра KOH.

Ю. Швачкин  
39828. Структура хромогена Морган — Эльсона. Либак, Уокер (The structure of a Morgan — Elson chromogen. Leaback D. H., Walker P. G.), Chemistry and Industry, 1957, № 29, 1012—1013 (англ.)

Показано, что при действии CH<sub>3</sub>COONa на хлоргидрат 1,3,4, 6-тетраацетил-α-D-глюкозамина образуется не 2-метил-4 : 5-(3', 4', 6'-три-O-ацетилглюкопирано-Δ<sup>2</sup>)-оксазолин, как ранее предполагалось, а N-ацетил-3, 4, 6-три-O-ацетил-D-глюкозамин, который был далее превращен в α-пентаацетил-D-глюкозамин и в 1-α-(3', 5'-динитробензоил)-N-ацетил-3, 4, 6-три-O-ацетил-D-глюкозамин.

Л. Михайлова  
39829. Компоненты липидов туберкулезной палочки. Часть VIII. Исследование миколовой кислоты. Морган, Полгар (Constituents of the lipids of tubercle bacilli. Part VIII. Studies on mycolic acid. Morgan E. D., Polgar N.), J. Chem. Soc., 1957, Aug., 3779—3786 (англ.)

Миколовая к-та (I), по-видимому, имеет состав C<sub>97</sub>H<sub>194</sub>O<sub>4</sub> и строение C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>CH(OCH<sub>3</sub>)—R—CH(OH)CH<sub>2</sub>(C<sub>24</sub>H<sub>49</sub>)COOH, где R (здесь и далее) — CH(C<sub>24</sub>H<sub>49</sub>)CH<sub>2</sub>CH(C<sub>24</sub>H<sub>49</sub>)—. I (см. РЖХимБх, 1957, 26337), т. пл. 54—55° (из бzl.-CH<sub>3</sub>OH), амид (II), т. пл. 73—75° (синтезирован через ацетат); метиловый эфир (III) получен с CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, т. пл. 43—44,5°. При пиролизе образуются: из I гексакозановая к-та (ГК), из II амид церотиновой к-ты, т. пл. 110—111,5°, т. кип. 210—230° (т-ра бани)/0,07 мм; из III метиловый эфир ГК. Взаимодействием с n-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>Cl в пиридине (кипение, 5 час.) III превращен в тозилат, гидролизом которого 5%-ным р-ром KOH в CH<sub>3</sub>OH (кипение 6 час.) получена ангидромиколовая к-та (IV), т. пл. 39—42°; 10 г ее метилового эфира (получен с CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>) окислены KMnO<sub>4</sub> в кипящем ацетоне, растворением осадка MnO<sub>2</sub> выделены адсорбированные продукты окисления: пентакозановая к-та, выход 1,76 г, и о-метилмеромиколовая к-та C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>CH(OCH<sub>3</sub>)—R—COOH (V), выход 2,8 г, т. кип. 300—320° (т-ра бани)/0,06 мм; т. пл. 45—47° (из ацетона), т. кип. 300—320° (т-ра бани)/0,06 мм [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> +1,4° (с 3,559; хлф.);

амид, т. пл. 64—70° (из ацетона). Кипячением V с (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O и n-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>H (30 мин.), затем дополнительно с CH<sub>3</sub>COOH получена O-ацетилмеромиколовая к-та (VI), т. пл. 45° (из ацетона), при гидролизе 5%-ным р-ром KOH в C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-CH<sub>3</sub>OH (кипение, 4 часа) образуется меромиколовая к-та (VII), т. пл. 40° (из ацетона). Из VI р-цией с CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> получен метиловый эфир, т. пл. 33—35°, продукты его пиролиза (300—400°/14 мм) окислены KMnO<sub>4</sub> в ацетоне (8 час.), получена гептадекановая к-та. При таком же пиролизе VII с последующим окислением выделена дигарбоновая к-та C<sub>24</sub>H<sub>48</sub>O<sub>4</sub> (VIII), т. пл. 43—47° (из CH<sub>3</sub>OH), т. кип. 220—320°/0,05 мм. Приведены данные ИК-спектров I, III, ацетата III, V, амида V, VI, VII, VIII и УФ-спектров IV и ее метилового эфира. Часть VII см. РЖХим, 1958, 8179. В. Зеткин

39830. Содержание группы C<sub>3</sub> в природных стильбенах и фенилизокумаринах. Сешадри (Occurrence of C<sub>3</sub> units in naturally occurring stilbenes and phenyl isocoumarins. Seshadri T. R.), Current Sci., 1957, 26, № 10, 310—311 (англ.)

Обзор. Библ. 10 назв. Л. А.  
39831. Выделение и разделение растворимых в хлороформе составных частей китайского лекарства «чансу» из яда жабы (О ядах жаб. Сообщение 10). Рюкштуль, Мейер (Isolierung und Aufteilung der chlore formlöslichen Bestandteile der chinesischen Krötengiftdroge Ch'an-Su. Über Krötengift, 10. Mitteilung. Ruckstuhl Jean-Pierre, Meyer Kuno), Helv. chim. acta, 1957, 40, № 5, 1270—1282 (нем.)

Смесь растворимых в CHCl<sub>3</sub> компонентов после удаления β-ситостерина (экстракцией пентаном из водн. CH<sub>3</sub>OH), хроматографирована на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; р-титлы: смеси C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-CHCl<sub>3</sub> (97 : 3—1 : 4), CHCl<sub>3</sub>, смеси CHCl<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>OH (199 : 1—9 : 1), CH<sub>3</sub>OH. Выделены следующие буфогенины (приводятся выход в % от исходного в-ва, т. пл. в °C): цинобуфагин, 4,2—4,5°, 216—217 (из CH<sub>3</sub>OH); его ацетат 199—201°; резibuфогенин, 1,7—2°; его ацетат, 215—222°; буфагин, 1,25—1,5°, 238—242° (из ацетона); цинобуфоталин (I), 1—1,2, 257—259 (из ацетона); гамабуфоталин (II), 0,85—1, 254—260 (из CH<sub>3</sub>OH), [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> +1,26° (с 0,793; CH<sub>3</sub>OH); ацетат II, 257—259 (из ацетона), [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> —43° (с 0,931; ацетон), [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> —11,4° (с 1,095; хлф.); буфоталин (III), 0,6—0,8, 223—227 (из ацетона-эф.); ацетат III, 256—260 (разл., из ацетона), [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> —2° (диоксан); телацинобуфагин, 0,5—0,6, 160, затем 207—211° (из ацетона), [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> 4,7 ± 2 (с 1,069; хлф.); его ацетат, 263—275°; дезацетил-цинобуфоталин (IV), 0,12—0,15, 251—261 (из CH<sub>3</sub>OH-эф.), [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> —33,6° (с 0,8857; CH<sub>3</sub>OH); ацетат IV идентичен с ацетатом I, 211—216, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> +24,2° (с 1,0638; хлф.); дезацетилцинобуфагин (V), 0,3—0,4, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> +26,5° (с 1,172; хлф.); геллебригенин (VI), 0,17—0,2, 239—249 (из CH<sub>3</sub>OH), [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> +17,2° (с 0,9938; хлф.); ацетат VI, 229—247; [α]<sub>D</sub><sup>21</sup> +36,1° (с 1,537; хлф.); дезацетилбуфоталин (VII), 0,1—0,15, 210—223 (из CH<sub>3</sub>OH), [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> +30° (с 1,039; диоксан), а также в-во C<sub>27</sub>H<sub>46</sub>-48O<sub>3</sub>, т. пл. 232—237 (из ацетона), [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> —2,7° (с 0,815; CH<sub>3</sub>OH); ацетат, т. пл. 149—157° (из CH<sub>3</sub>OH-эф.) [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> —37° (с 0,6926; CH<sub>3</sub>OH). Приведены данные хроматографии на бумаге для перечисленных в-в (из них IV, V, VI и VII обнаружены впервые) и данные УФ-спектров IV и VI т-ры плавления исправлены. По токсичности (сердечная активность) VII в 2 раза слабее, чем III; ацетат IV несколько сильнее, чем I; свободный IV не активен. Сообщение 9 см. РЖХим, 1957, 37779. В. Шибнев

См. также: Терпены 40848, 40849. Стероиды 40733—40757. Алкалоиды 40704, 70730; 15281Бх. Антибиотики 40758—40762. Аминокислоты и белки 40653; 14746Бх

# РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ ХИМИЯ

Рефераты 39832—40531

№ 12

25 июня 1958 г.

## III

### ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

(Часть 1)

#### ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Редакторы В. И. Елинек, Н. А. Ширлева

39832. Подъем французской химической промышленности и ее новые достижения. Годар (The rise of the French chemical industry and its recent accomplishments. Godard Pierre) Industr. India, 1956, 7, № 8, 31, 33, 35 (англ.)

Обзор. Состояние отдельных отраслей французской хим. пром-сти. Произ-во  $H_2SO_4$  составляет 2 млн. т в год (700 тыс. т производится контактным способом), произ-во синтетич.  $NH_3$  425 тыс. т в год (по N). Подчеркнуто широкое развитие различных органич. произ-в: метанола, этилена и его производных, пропилена, фенола (30 тыс. т в год синтетич. продукта); использование природного газа. Выпуск пластмасс превышает 100 тыс. т в год. Л. Херсонская

39833. Современные направления развития химической промышленности и химических наук в Чехословакии. Савченков А. Ф., Коцан Б., Тр. Ленингр. инж.-экон. ин-та, 1957, вып. 20, 92—105

39834. Возможности использования химических полуфабрикатов в химической промышленности. Пенев (Возможности за изнолузване на химическите полуфабрикати в химическото производство. Пенев Г.), Техника промишленост, 1957, 6, № 10, 24—27 (болг.)

Вопросы себестоимости в связи с применением полупродукта  $Na_2S$  на содовом з-де. В. Елинек

39835. Метод ориентировочного определения стоимости для экономического баланса в химической промышленности. Хаппель (The venture worth method for economic balances in chemical engineering. Harpell John), Chem. Engng Progr., 1955, 51, № 12, 533—539 (англ.)

Применены некоторые общие принципы к проблеме определения предполагаемой прибыли от капиталовложений в хим. пром-сти и общая методология вычисления и оценки дохода предприятия. Выведены 19 основных и 4 дополнительных ур-ния для расчета показателей, определяющих рентабельность предприятия. Библи. 13 назв. И. Аксельрод

39836. Оценка проекта. 2. Столлуэрти (Project estimating 2. Stallworthy E. A.), Industr. Chemist, 1957, 33, № 392, 506—508 (англ.)

Рассмотрены вопросы применения правила «0,6 степени», позволяющего на основании известной стоимости одного предприятия данного масштаба определять стоимость проектируемого предприятия. Графич. способ применения правила «0,6 степени». Сообщение 1 см. РЖХим, 1958, 36432. Л. Херсонская

#### ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Редакторы В. А. Жужиков, Б. Г. Лукьянов, В. Г. Фастовский

39837. Проблема перехода к непрерывным методам производства в промышленности. Рисс (Probleme kontinuierlicher Verfahren in der Verbrauchsgüter-Industrie. Rieß Kurt), Dechema Monogr., 1956, 26, № 311—331, 75—101 (нем.)  
См. РЖХим, 1957, 10627.

39838. Номограмма для определения площади кольцевого сечения между двумя соосными трубами. Орличек (Graphische Umrechnungsbilder (Nomo-gramm № 43). Fläche eines Kreises. Orlicek A. F.), Mitt. Chem. Forschungsinst. Wirtsch. Osterr., 1957, 11, № 6, 184—185 (нем.)

39839. О газопроницаемости прокладок на основе асбеста. Бон, Эстер, Крейгсман (Über die Gasdurchlässigkeit von Dichtungen auf Asbestbasis. Boon E. F., Ester B. B., Krijgsman A.), Gummi und Asbest, 1957, 10, № 8, 430—432, 434, 436. Diskuss., 436 (нем.)

Рассмотрены вопросы определения газопроницаемости междуфланцевых прокладок на основе асбеста. В. Реутский

39840. Ребристые колена для трубопроводов с круглым поперечным сечением. Диммок (Cascade corners for ducts of circular cross-section. Dimmock N. A.), Brit. Chem. Engng, 1957, 2, № 6, 302—307 (англ.)

Колено (К) состоит из двух перпендикулярно расположенных патрубков, заканчивающихся наклонными под углом  $45^\circ$  к оси фланцами эллиптической формы. Между фланцами зажимается соединительный цилиндр (Ц), к внутренней боковой поверхности которого привариваются ребра, изготовленные из листового материала. Описана методика исследования профиля ребер и приведены расчетные ур-ния для определения оптимальной формы и размеров ребер. Проведенные эксперименты подтвердили справедливость теоретич. вывода о том, что параболич. профиль ребра является наилучшим. Б. Сумм

39841. Номограмма для определения весовой скорости воды в горизонтальных трубах. Глук (Flow of water in horizontal pipes. Processing and engineering data. Glueck Raymond M.), Chem. Process., 1957, 20, № 9, 93 (англ.)

Номограмма составлена в соответствии с ур-нием  $q = 7,3 d^{2,56} K^{1,84}$ , где  $q$  — весовой расход воды, галлон/мин;  $d$  — внутренний диаметр трубы, дюймы;



$K$  — десятые доли вертикального диаметра, находящиеся под водой.

В. Жужиков  
39842. Уравнение для расчета предельных скоростей потоков в насадочных колоннах. Кафаров В. В., Дытнерский Ю. И., Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 11, 1698—1701

Предложено ур-ние для расчета предельных скоростей потоков в насадочных колоннах для систем газ-жидкость (ГЖ), пар-жидкость (ПЖ) и жидкость-жидкость (ЖЖ):  $y = 1,2 e^{-4x}$ , где  $x = (L/G)^{0,15} (\gamma_L/\Delta\gamma)^{0,125}$ ;  $y = [W_L^2 \sigma / (g F_c^3)] (\gamma_L/\Delta\gamma) (\mu/\mu_v)^{0,16} [S_{cd}/(S_{cv} + S_{dv})]^{0,2}$ ;  $e = 2,71828$ ;  $L, G$  — скорости тяжелой и легкой фаз (Ф): для ГЖ и ПЖ — весовая,  $кг/м^2 \cdot час$ , а для ЖЖ — объемная  $м^3/м^2 \cdot час$ ;  $\gamma_L, \gamma_v$  — уд. вес легкой и тяжелой Ф,  $кг/м^3$ ;  $\Delta\gamma = \gamma_v - \gamma_L$ ;  $W_L$  — линейная скорость легкой Ф,  $м/сек$ ;  $\sigma$  — уд. поверхность насадки,  $м^2/м^3$ ;  $g = 9,81$   $м/сек^2$ ;  $F_c$  — свободный объем насадки,  $м^3/м^3$ ;  $\mu$  — вязкость жидкости (в системе ЖЖ — вязкость жидкости, составляющей сплошную Ф в полном сечении колонны),  $спуз$ ;  $\mu_v$  — вязкость воды при 20°,  $спуз$ ;  $S_{cd}, S_{cv}, S_{dv}$  — поверхностное натяжение на границе сплошной Ф и дисперсной Ф, сплошной Ф и воздуха, дисперсной Ф и воздуха,  $дин/см$ . Ур-ние основано на многочисленных опытных данных. Приведен расчетный пример.

Ю. Петровский

39843. Гидродинамические показатели проволочных ситчатых тарелок. Кузьминых И. Н., Бабаев Е. В., Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева, 1957, вып. 24, 432—440

Выполнены гидродинамич. испытания 18 ситчатых тарелок (СТ) проволочного типа. Диаметр отверстий составлял 2, 3, 4, 6 и 8 мм, шаг 4—27 мм, свободное сечение 8—40,8%. СТ имели прямоугольную форму и размеры 100 × 700 мм при толщине  $\delta = 2$  мм. Скорость воздуха, отнесенная к рабочему сечению, изменялась в пределах 0,39—2,56  $м/сек$ , а плотность орошения водой 0,5—50  $м^3/м^2 \cdot час$ . В указанных пределах получены данные о сопротивлении СТ и высоте пенного слоя на них. В сухом состоянии сопротивление СТ ( $P$ , мм вод. ст.) при  $\delta = 2$  мм не зависит от диаметра и шага отверстий и определяется равенством (для воздуха при 20°)  $P = 0,11 W_0^2$ , где  $W_0$  — скорость газа в отверстиях,  $м/сек$ . Исследовано влияние  $\delta$  (1—20 мм) на величину  $P$  для СТ в сухом состоянии при  $W_0 = 8,8 \div 14,5$   $м/сек$ , установлено, что  $P$  минимально при  $\delta = 7,5$  мм.

Ю. Петровский

39844. Стесненное осаждение твердых частиц в вязкой жидкости. Левш И. П., Ерофеева О. Б., Тр. Среднеаз. политех. ин-та, 1957, вып. 4, 291—298

В вертикально установленные и закрытые на нижнем конце стеклянные различной длины трубки диам. 25 мм засыпалось по 38  $см^3$  песка с размером частиц 0,75—1 мм при пористости неподвижного слоя 0,4 или по 40  $см^3$  стеклянных шариков со средним диам. 2,4 мм при пористости неподвижного слоя 0,4. Затем в трубки заливался водный р-р глицерина с конц-ей 20—100%, верхние концы трубок закрывались и последние быстро переворачивались на 180°, в результате чего происходило стесненное осаждение твердых частиц, во время которого отмечались продолжительность осаждения и средний путь, пройденный частицами. При этом пористость осаждающегося слоя с возрастала с увеличением длины трубки. На основании полученных данных найдено эмпирич. ур-ние  $Re = (1 - \varepsilon)^n - A(1 - \varepsilon)$ , где  $n$  и  $A$  — постоянные; для 60%-ного р-ра глицерина с вязкостью 6  $спуз$   $n = 0,25$  и  $A = 11$ . Величина  $Re$  определялась по ранее опубликованному способу (Минц Д. М., Докл. АН СССР, 1952, 82, № 1; РЖХим, 1954, 50974). Установ-

лено, что скорость стесненного осаждения частиц большого размера в жидкости с вязкостью 145—155  $спуз$  почти не зависит от величины  $1 - \varepsilon$  в пределах от 0,0225 до 0,2.

В. Жужиков  
39845. Недостатки конструкции трубчатых электрофильтров. Кулешов П. Я., Кокс и химия, 1958, № 1, 43—46

39846. Физические принципы фильтрации. Орлицек (Die physikalischen Grundlagen der Filtration. Orlicek A. F.), Dechema Monogr., 1956, 26, См. 311—331, 199—218 (нем.)

См. РЖХим, 1957, 56627.  
39847. Вращающийся барабанный вакуум-фильтр, работающий со слоем вспомогательного вещества. Севера, Пецак (Vakuový rotační nábový filtr. Severa Zdeněk, Pěsák Václav), Chem. průmysl, 1957, 7, № 12, 642—645 (чешск.; рез. русск., англ.)

Описаны конструкция и способ расчета величин фильтровальной поверхности; приведены данные по эксплуатации фильтра, полученные при разделении трудно фильтруемых суспензий, образующих осадок с размером твердых частиц 0,2—1,2  $\mu$ .

Из резюме авторов

39848. Центробежный насос 14Н12 × 2. Ефремов В. П., Новости нефт. техн. Нефтепереработка, 1957, № 10, 30—31

39849. Теплоотдача и сопротивление проволочных сеток и стержневых решеток. Тонг, Лондон (Heat-transfer and flow-friction characteristics of woven-screen and crossed-rod matrixes. Tong L. S., London A. L.), Trans. ASME, 1957, 79, № 7, 1558—1570. Discuss., 1570 (англ.)

Исследована теплоотдача и сопротивление 6 различных проволочных сеток с размером ячеек 5—60 меш, образованных из проволоки диам. 0,19—1,04 мм, и соответствующих им моделей из стержней диам. 9,5 мм в воздушном потоке в области значений  $Re = 4rG/\mu = 5 \div 100\,000$ , где  $r$  — гидравлич. радиус;  $G$  — весовая скорость воздуха, отнесенная к свободному сечению, величина которого составляла  $p = 0,60 \div 0,83$  полного сечения;  $\mu$  — вязкость. Опытные данные по теплоотдаче описываются эмпирич. ур-нием:  $St \cdot Pr^{2/3} = 0,375 \times (Re')^{-0,375}$ , где модифицированный критерий  $Re' = (1 - Fp) Re / (Fp)$ ;  $F = 0,96$  для  $Re' > 1800$  и  $F = 1,155 - 0,0601 \lg Re'$  для  $Re' < 1800$ . Коэф. лобового сопротивления ( $C_D$ ) для исследованных элементов выражается эмпирич. ур-нием:  $\lg C_D = [1,33 (Re_d)^{-0,33}/p^2] - (0,54/p)$ , где  $Re_d = dG_{\max}/\mu$ ;  $d$  — диаметр проволоки или стержня;  $G_{\max}$  — максим. весовая скорость в решетке. Отклонения опытных данных от ур-ния находятся в пределах  $\pm 15\%$ . Кратко описана эксперим. методика, основанная на работе Лондона и др. (London A. L., Nottage H. B., Boelter L. M. K., Industr. and Engrs Chem., 1941, 33, № 4, 467—473)

Ю. Петровский

39850. По поводу статьи П. В. Дворниченко «Некоторые соображения о методе расчета теплообмена в гидродинамическом сопротивлении при течении газа с большой скоростью». Гухман А. А., Ж. техн. физики, 1957, 27, № 4, 875—876  
См. РЖХим, 1957, 17917.

39851. Теплопередача и распределение температур в слоях насадки. Чжу Бао-линь, Ван Сюэ-сун (Chu Pao-lin, Wang Hsueh-sung), Хуагун сюэбао, Chem. Ind. and Engng, 1957, № 4, 51—72, 87—88 (кит.; рез. англ.)

Экспериментально исследовано распределение т-ры теплопередача в слоях гранулированного материала высотой  $L$ , размещенного в трубе диаметром  $D_T = 81$  мм

при протекании через нее воздуха. В качестве насадок использовались шарики, цилиндрики и кольца Рашига диаметром  $D_p$  из материалов с высокой и низкой теплопроводностью  $\lambda$ . Исследованная область охватывает значения переменных:  $D_p / D_T = 0,074 \div 0,254$  (для больших  $\lambda$ ) и  $0,12 - 0,2$  (для малых  $\lambda$ );  $L / D_T = 5 \div 15$ ;  $Re = 130 \div 1400$ , что соответствует скорости воздуха  $0,5 - 1,6$  м/мин. Опытные данные описываются уравнениями: для материалов с низким значением  $\lambda$  эффективный коэф. теплопроводности  $\lambda_{эф} = 0,182\lambda (D_T / D_p)^{0,45} Re^{0,75}$  и коэф. теплоотдачи к стенке трубы  $\alpha_w = 65e^{-4D_p/D_T} \times (\lambda / D_T) (D_T / L)^{0,2} Re^{0,4}$ . Для материалов с высоким значением  $\lambda$  величина  $\lambda_{эф} = 0,3\lambda (D_T / D_p)^{0,6} Re^{0,72}$  и  $\alpha_w = 5,1(\lambda / D_T) (D_T / D_p)^{0,8} (D_T / L)^{0,1} Re^{0,46}$ . В расчетах на трубу газа принята средняя арифметич. из т-р на входе в слой и на выходе из него. Для вычисления температурного профиля в слое применен метод электрич. аналогии. А. Ровинский

39852. Теплоотдача путем радиации от пламен. Шерман (Heat transfer by radiation from flames. Sherman R. A.), Trans. ASME, 1957, 79, № 8, 1727—1738. Discuss. 1738—1741 (англ.)  
См. РЖХим, 1957, 70665.

39853. Номограмма для определения коэффициента теплоотдачи от поверхностей различной формы. Шрофф (Heat transfer by convection from various surfaces. Processing and engineering data. Shroff E. I.), Chem. Process., 1957, 20, № 6, 218 (англ.)

39854. Номограмма для расчета коэффициента теплоотдачи в аппаратах с мешалками. Ингриш (Nomogram pro určení součinitele přestupu tepla a vlnicacích kotlích. Ingrisch Bedřich), Chem. průmysl, 1957, 7, № 12, 656—657 (чешск.)  
Дана номограмма, соответствующая уравнению  $Nu = 0,08 Re^{0,75} Pr^{0,37}$ . В. Жужиков

39855. Номограмма для определения сопротивления передаче тепла через стенки труб. Эмбри (Resistance to heat transfer through tube walls. Processing and engineering data. Embrey Nelson S.), Chem. Process., 1957, 20, № 6, 220 (англ.)

39856. Графический метод расчета процессов, сопровождающихся одновременным переносом тепла и вещества. Брас (A graphical method for the calculation of simultaneous heat and mass transfer. Bras G. H. P.), Chem. and Process Engng, 1957, 38, № 11, 427—429, 431 (англ.)

Известный метод расчета конденсаторов для парогазовых смесей (РЖХим, 1954, 14053; 1955, 10929) распространен на случаи расчета процессов, сопровождающихся одновременным переносом тепла и в-ва при непосредственном контактировании фаз (нагревание и охлаждение воды, абсорбция, охлаждение газов при промывке, сушка). Для определения условий, существующих на границе раздела фаз, применена диаграмма  $\lg P = f(t)$ , исключающая необходимость решения путем последовательных приближений ( $P$  — парц. давление недиффундирующего газа,  $t$  — т-ра). Ю. Петровский

39857. Термообработка во взвешенном и псевдооживленном состояниях. Шашвари (A lebegtető és fluidizált hőkezelés. Sacvári György), Építőanyag, 1957, 9, № 3, 138—149 (венг.)

Изложены техника обжига мелкозернистого и пылевидного сырья во взвешенном и псевдооживленном состояниях, методы расчета основных гидродинамич. факторов и теплопередачи. Описаны методы расчета

пневматич. транспорта и процесса осаждения пыли в циклонах. Рассмотрены перспективы применения термообработки материала во взвешенном и псевдооживленном состояниях.

Д. Пюшпек  
39858. Изоляция в холодильной технике. Эмблик (Ueber die Isolierung in der Kältetechnik. Emblik E.), Schweiz. Bauzeitung, 1958, 76, № 3, 29—35 (нем.)

Рассмотрены основные виды изоляционных материалов (ИМ), применяемых в холодильной технике. Показано влияние на эффективность ИМ диффузии водяных паров, тепловой конвекции и излучения. Отмечено хорошее качество порошкообразных ИМ, находящихся под вакуумом или заполненной малотеплопроводным газом; заполнение  $CCl_4$  при 90 мм Hg позволяет получить коэф. теплопроводности  $\lambda = 0,0045$  ккал/м час град. Р. Артым

39859. Влияние необратимых потерь на термодинамическую эффективность холодильных циклов. Розенфельд Л. М., Докл. от СССР 9-му Междунар. конгрессу холода. М., Госторгиздат, 1957, 10—16

Оценка необратимых потерь действительных обратных термодинамич. циклов производится сопоставлением их с циклом миним. работы, который выбирается в зависимости от характера охлаждаемого или нагреваемого источника. В холодильной технике при использовании тел с малым значением критерия  $K = r_0 / [C'x(T - T_0)]$  (где  $r_0$  — теплота парообразования при т-ре  $T_0$  холодного источника;  $C'x$  — средняя теплоемкость насыщ. жидкости;  $T$  — т-ра окружающей среды) эталонным должен быть регенеративный цикл с изотермич. сжатием, а при больших  $K$  — цикл с охлаждением перед регулирующим вентилем и обратным сжатием. Выполнен анализ совмещенных циклов абсорбционной холодильной машины с применением составленных автором энтропийных диаграмм для р-ров. Ю. Петровский

39860. Холодильная установка для охлаждения жидкостей. Бахман (Liquifrigor. Kurze Charakteristik einer neu entwickelten Kältemaschineneinheit für die Kühlung von Flüssigkeiten. Bachmann D.), Kälte, 1957, 10, № 11, 425—427 (нем.)

Дана краткая характеристика компактной холодильной установки холодопроизводительностью 30 000—200 000 ккал/час, работающей с использованием фреона-22. В. Коган

39861. Диаграмма концентрация — энтальпия раствора бромистый литий — вода для расчета абсорбционных холодильных машин. Розенфельд Л., Карнаух М., Холодильн. техника, 1958, № 1, 37—42 (рез. англ.)

39862. Получение низких температур с помощью газовой холодильной машины. Эрнст, Штарке (Tiefemperaturanlagen mit Kaltgasprozessen. Ernst S., Starke H.), Technik, 1957, 12, № 10, 717—721 (нем.)

Рассмотрен цикл газовой холодильной машины, описаны ее устройства и принцип действия. См. РЖХим, 1956, 11799; 1956, 42040; 1956, 42041.

Ю. Петровский  
39863. Регулирование холодильного эффекта. Ковальчевский (Regulation of refrigeration effect. Kowalczewski J. J.), Mod. Refrig., 1957, 60, № 712, 297—298 (англ.)

Проводились испытания нового метода регулирования (Р) холодильной установки с поршневым компрессором с постоянной т-рой испарения. Сравнивалась работа холодильной установки при обычном и новом методах Р. Результаты испытаний показывают возможность Р нагрузки в весьма широких пределах. Эксплуатационные расходы установки при Р по новому методу несколько выше при частичных нагрузках, чем при Р по старому методу. Новый метод особенно



выгоден при Р т-ры или влажности воздуха. Начало см. РЖХим, 1957, 33345. И. Ихлов

**39864. Предотвращение образования накипи методом «добавления зародышей кристаллов».** Часть 2. Суги, Симидзу, Симидзу, Нихон сию гаккайси, Bull. Soc. Salt Sci., Japan, 1956, 10, № 1, 39—45 (японск.; рез. англ.)

На основании опытов сделано заключение, что введение  $\text{CaSO}_4$  в выпарной аппарат является эффективным методом удлинения срока непрерывной работы аппарата без его остановки на чистку.

С. Крашенинников

**39865. Измерение и теоретическое определение изменения плотности при кипении с объемным нагреванием.** Липкис, Лю, Зьюбер (Measurement and prediction of density transients in a volume-heated boiling system. Lipkis R. P., Liu C., Zuber N.), Chem. Engng Progr. Sympos. Series, 1956, 52, № 18, 105—113 (англ.)

Экспериментально и теоретически исследовано изменение плотности (П) в кипящей паро-жидкостной системе с объемным нагреванием; в качестве жидкости использовалась вода, содержащая 0,05% КОН, через которую пропускался ток. Опыты проводились в интервале давл. 1—9,2 ат. Расход энергии при стационарном режиме составлял 0,2—0,9 квт/л, при подаче кратковременного импульса — достигал 4,5—27 квт/л. Изменение П фиксировалось рентгеновским измерителем П с чувствительностью 0,01 г/см<sup>3</sup>. Число и размер пузырей определялись по фотографиям, снятым непосредственно перед подачей импульса энергии. Эксперим. измерение изменения П сопоставлено с теоретич. решением этого вопроса, полученным на основе рассмотрения задачи о росте сферического пузыря в массе равномерно перегретой жидкости.

Р. Артым

**39866. Влияние пульсаций на разделение жидкостей в термодиффузионной колонке.** Де Мариа, Бененати (Effect of pulsations on behavior of a batch thermal diffusion column for liquids. De Maria Francesco, Benenati Robert F.), Industr. and Engng Chem., 1958, 50, № 1, 63—66 (англ.)

Исследовано влияние пульсаций на разделение жидкой смеси *n*-гептан-бензол (50% по объему) в концентрич. термодиффузионной колонке (ТК) с зазором 0,29 мм и длиной 1520 мм. Стенки ТК поддерживались при *t*-рах 40 и 20°. Пульсации жидкости в ТК создавались путем передачи ей кратковременного импульса давления камерой, заполненной ртутью и соединенной с ТК капиллярной трубкой; изменение давления в камере осуществлялось воздухом и фиксировалось автоматически. Частота пульсаций *f* менялась в пределах 6—120 цикл/мин. Амплитуда пульсаций измерялась по перемещению ртути в капиллярной трубке. Установлено, что увеличение *f* и амплитуды пульсаций приводит к уменьшению разделения. Уменьшение степени разделения с увеличением *f* объясняется эффектом продольного перемешивания и нарушением симметрии профиля скоростей в ТК.

Р. Артым

**39867. Номограмма для определения длины свободного пробега молекул газа.** Орличек (Freie Weglänge von Gasmolekülen. Orlicek A. F.), Mitt. Chem. Forschungsinst. Wirtsch. Österr., 1957, 11, № 4, 123—124 (нем.)

**39868. Расчет ректификационных колонн периодического действия при отборе дистиллята постоянного состава.** Кафаров В. В., Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева, 1957, вып. 24, 428—431. Отмечено, что понятие о среднем флегмовом числе применительно к ректификационным колоннам периодич.

действия, работающих с отбором дистиллята постоянного состава, лишено физ. смысла. Выведена зависимость между продолжительностью отгонки  $\tau$  и флегмовым числом  $R$ :  $\tau = [G_f(x_p - x_j) / V] \int_{x_p}^{x_j} [(R+1) / (x_p - x)^2] dx$ , где  $\tau$  — время, час;  $G_f$  — кол-во загруженной смеси, кг-моль;  $x_p$  — конц-ция дистиллята, мол. доли;  $x_j$  — конц-ия смеси, мол. доли;  $V$  — кол-во жидкости, испаряемой в единицу времени, кг-моль, и  $x$  — конц-ия кубовой жидкости для  $\tau$ , мол. доли. Определяется обычным методом число теоретич. тарелок *n* при конечном составе кубовой жидкости, соответствующем максим. значению  $R$ . Для определения зависимости  $R$  от  $x$  найденное *n* вписывается между кривой равновесия и рядом рабочих линий, соответствующих различным  $R$ ; по зависимости  $R = f(x)$  находят значение подынтегральной функции и строят кривую в координатах  $(R+1) \times (x_p - x)^2 - x$ . Методом графич. интегрирования для ряда значений  $x$  определяют зависимость  $R$  от  $\tau$ . Тензорные расчеты надо производить с учетом максим. значения  $R$ .

**39869. Исследование барботера и приложение результатов к ректификационным колоннам.** Местр (Etude du barboteur élémentaire, clé de l'étude des colonnes rectificatrices. Mestres R.), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1957, 54, № 10, 753—760 (франц.)

Исследован массообмен при барботаже паровой смеси через слой неподвижной жидкой смеси при различных давлениях (54—760 мм рт. ст.). Жидкость заливалась в колбу, а паровая смесь вводилась через трубку, отверстие которой располагалось на расстоянии 25 мм от поверхности жидкости. Опыты проводились с бинарными смесями: вода-уксусная к-та; этиловый спирт-этилбутират; четыреххлористый углерод-бензол. Изучалась также абсорбция  $\text{SO}_2$  и  $\text{HCl}$  водн. р-рами  $\text{NaOH}$ . Эффективность барботера зависит от свойств смеси, размеров колбы и скорости пара: с возрастанием скорости эффективность уменьшается до определенного предела, а затем сохраняется неизменной. Значение крит. скорости пара пропорционально  $\rho_v^{0.5}$ , где  $\rho_v$  — уд. вес паровой фазы. Высказаны соображения о возможности приложения полученных результатов к определению эффективности тарелок ректификационных колонн.

Ю. Петровский

**39870. Влияние уноса на стоимость ректификационных колонн.** Зенз (Allowable entrainment at minimum cost. Zenz F. A.), Petrol. Refiner, 1957, 36, № 3, 179—181 (англ.)

Увеличение скорости паров в ректификационной колонне приводит к уменьшению ее диаметра, но увеличивает унос жидкости, что уменьшает к.п.д. тарелок и требует увеличения общего их числа. Основываясь на полученном ранее выражении, определяющем величину уноса (РЖХим, 1955, 39345), а также на зависимости к.п.д. тарелки от величины уноса (Colburn A. P., Industr. and Engng Chem., 1936, 28, 528—530), автор приходит к выводу, что стоимость колонны минимальна при уносе, составляющем  $e_m = 0,1\%$  ( $L/V$ ), где  $L$  и  $V$  — весовые скорости жидкости и пара. При этом число реальных тарелок увеличивается на 47,5% от числа теоретич. тарелок. Переход от колпачковых тарелок к ситчатым приводит к уменьшению диаметра колонны на 16% и стоимости на 35%.

Ю. Петровский

**39871. Расчет колонн для азеотропной ректификации.** Эллис, Пирс (Designing azeotropic distillation columns. Ellis S. R. M., Pearce C. J.), Brit. Chem. Engng, 1957, 2, № 12, 648—653 (англ.)

На примере системы уксусная к-та — этилацетат (Э) — вода (В) сопоставляются различные методы

постоян-  
зависимость  
флегмоным  
 $(x_p - x)^2 dx$ ,  
ной смеси,  
доли;  $x_1$  -  
дкости, ис-  
конц-ция  
чается об-  
и конечном  
ем максим-  
от  $x$  и вы-  
внесия и  
и равным  
ным  $R$ ; по  
днтеграл-  
х  $(R + 1) \times$   
вания для  
от т. тем-  
зак. спе-  
В. Коган  
жение ре-  
м. Местр  
étude des  
chim. phys.  
0 (франц.)  
ровой смер-  
ри различ-  
ность за-  
через тру-  
бостояния  
оводились  
этиловых  
од-бензол.  
дн. р-рами  
от свойств  
возраста-  
до опре-  
ризменной  
ациональ-  
заны сооб-  
енных ре-  
делок рек-  
етровский  
фикацион-  
at mini-  
1957, 36  
ациональной  
а, но уве-  
п.д. тари-  
е. Основн-  
пределяю-  
а также  
носа (Col-  
28, 526-  
е колонии  
и = 0,173  
и и пара-  
зается на  
от коллат-  
ншением  
5%.  
етровский  
ектифика-  
s distilla-  
J.), Brit.  
)  
гилациетат  
методы

расчета процесса азеотропной ректификации; наиболее точным признан метод расчета «от тарелки к тарелке». Для расчета исчерпывающей части колонны достаточно точен и более прост метод Чемберса (Chambers J. N., Chem. Engng Progr., 1951, 49, 555). В укрепляющей части колонны относительные концентрации Э и В близки к конечным э-в в азеотропе Э—В; расчет в этой зоне можно производить по методу Баковского и Тресчановича (Bakowski S., Treszcanowicz E., Przew. chem., 1938, 22, 211) как для бинарной системы, состоящей из азеотропа Э—В и чужеродной к-ты.

и укусной к-ты.  
39872. Закономерности массопередачи при адсорбции. Любимов И. В., Смирнов Н. И., Ж. прикл. химии. 1957. 30. № 9. 1408—1413

химии, 1957, № 3, с. 1408—1410.

Изучена динамика и статич. активность силикагеля марки ШСМ, алюмогеля, активированного угля марки АГ при адсорбции (А) водяного пара, бензольных паров и паров четыреххлористого углерода из воздуха. Опыты проводились при  $t = 20^\circ$ . Получено критерияльное ур-ние массопередачи при А, учитывающее также влияние коэф. диффузии адсорбата и размера частиц:  $Ki = Re \cdot Pr \cdot C_n \Gamma_1$ , где  $Ki = \beta d^2/D$  — диффузионный критерий Кирпичева;  $\beta$  — коэф. массопередачи,  $\text{сек}^{-1}$ ;  $d$  — диаметр прибора,  $m$ ;  $D$  — коэф. диффузии,  $m^2/\text{сек}$ ;  $Pr = v/D$  — диффузионный критерий Прандтля;  $v$  — кинематич. коэф. вязкости газовой смеси,  $m^2/\text{сек}$ ;  $C_n = C/\Delta C$  — критерий подобия концентрационных полей;  $C$  — конц-ия поглощаемого в-ва,  $кг/m^3$ ,  $\Delta C = a_g/\ln[a_c/(a_c - a_g)]$ ,  $\Delta C$  — средняя движущая сила,  $кг/m^3$   $a_g$  — динамич. активность сорбента,  $кг/m^3$ ;  $a_c$  — статич. активность сорбента,  $кг/m^3$ ;  $\Gamma_1 = d_3/d$  — критерий геометрич. подобия;  $d_3$  — средний определяющий размер зерен адсорбента,  $m$ . Установлено, что коэф. массопередачи при А прямо пропорционален  $C$  и скорости газа  $W$ ,  $m/\text{сек}$ , обратно пропорционален  $\Delta C$  и высоте слоя сорбента  $h$ ,  $m$ . Динамич. активность сорбентов прямо пропорциональна  $C$ ,  $W$  и времени защитного действия и обратно пропорциональна  $h$ .

А. Карац

39873. Адсорбция молекулярного йода на активированном угле в «кипящем» слое. Тевосов С. П., Ибрагимбекова П. Ф., Кимия инст. эсэрлэри. АзербССР Элмлэр Акад., Тр. Ин-та химии. АН АзербССР, 1957. 16. 40—45 (рез. азерб.)

Исследование процесса адсорбции йода из йодо-воздушной смеси активированным углем, находящимся в псевдооживленном состоянии, показало, что адсорбция протекает достаточно эффективно в широком интервале скоростей смеси. С увеличением скорости и концентрации йода в смеси время до проскака йода уменьшается: величина максим. адсорбированного кол-ва йода растет с уменьшением скорости смеси и в отдельных опытах достигает 130 г на 1 л угля.

39874. Применение адсорбционных колонн для эффективного разделения путем осаждения. Хесфорд (The use of adsorption columns for effecting precipitation separations. Hesford E.). Repts. Atomic Energy Res. Establ., 1957, N C/M 222, 6pp. (англ.)

Жидкость для очистки от растворенных катионов пропускается сквозь слой активированного угля, предварительно насыщенного р-ром соответствующего анионита; катионы осаждаются на угле. В процессе осаждения на угле создается некоторый барьер для катионов, диффундирующих из р-ра к поверхности угля; при этом скорость осаждения падает и практически удается использовать не более  $\frac{2}{3}$  емкости угля по содержащемуся в нем аниониту. Проверена возможность осаждения 23 различных катионов с использованием 40 анионитов, главным образом аминов орга-

нич. соединений; указаны наиболее эффективные  
анионы для каждого вида катионов. А. Ровинский  
39875. **Опыты по сушке излучением.** Мюллер  
(Trockenversuche mit Hell- und Dunkelstrahlern.  
Müller H. H.), Gaswärme, 1957, 6, № 9, 306—309  
(нем.)

Приведены результаты исследования процесса сушки цинковых и хромовых красок, содержащих 50—60% влаги. В сушильной камере размещалась горелка для беспламенного сжигания газа и нагревания керамики. плитки (излучателя) до 700—900°. В сушильную камеру для удаления влаги подавался воздух, который оказывал малое влияние на т-ру краски, размещенной на металлич. пластинке. Расстояние от пластин до излучателя изменялось в пределах 29—65 см; лучшие результаты получены при 29 см. Расход газа при этом составил 2,5 м³ на 1 кг краски. При расстоянии 65 мм расход газа был 5,19 м³/кг.

Н. Кондуков

39876. Сушка песка на горячей поверхности. Лудт  
(Drying of sand on a hot surface. Ludt R. W.),  
A. I. Ch. E. Journal, 1957, 3, № 3, 343—347  
(англ.)

Проведено эксперим. исследование по сушке песка на горячей поверхности при спокойном токе воздуха. Сушка проводилась на стальной плите. Обогрев осуществлялся электрич. током. Т-ра горячей поверхности регулировалась изменением сопротивления в цепи электронагревателя. Большинство опытов гредено при толщине слоя песка 20 мм. Было обнаружено, что любое нажатие на образец изменяет распределение влажности в песке. Поэтому трубки для взятия проб закладывались в образец в начале опыта. Эти трубки также использовались при определении влаги по слоям. Установлено, что во время периода постоянной скорости сушки у горячей поверхности существует слой постоянной влажности. Последний является важным фактором при определении крит. точки на кривой сушки. Т-ра плиты является одним из основных факторов при определении постоянной скорости сушки. Она также определяет слой постоянной влажности у горячей поверхности. Во время периода интенсивного испарения не существует равновесия между проходящим через песок паром и водой влажного песка.

39877. Вакуум-сунка. 1. Основы и экономика. Виттенбергер (Vakuumschmelze. I. Grundlagen und Wirtschaftlichkeit. Wittenberger Walter), Chem. Labor und Betrieb, 1957, 8, № 10, 416—420 (нем.).

Сопоставлены сушка воздухом и вакуум-сушка и отмечено, что последняя, в энергетич. отношении, экономичнее в 2,5—1,2 раза, но требует более сложного оборудования и повышенных затрат воды.

Н. Кондуктов

39878. Критическое рассмотрение методов просеивания, воздушной сепарации, седиментации и метода Блейна для определения фракционного состава. Батель (Kritische Betrachtungen zur Teilchengrößenbestimmung durch Siebanalyse, Windsichten, Sedimentieren und den Braine-Test. Batel W.), Chem.-Ingr-Techn., 1957, 29, № 9, 581—589 (нем.; рез. англ. франц.)

Рассмотрены границы применения и точность, обеспечиваемые различными методами определения фракционного состава сыпучих тел в зависимости от типа эксперим. установки. Указано на возможность и целесообразность проведения в некоторых случаях объединенных методов (просеивание — воздушная сепарация, просеивание — седиментация). В. Гриншпун

**39879. Новые успехи в области теории и конструирования сосудов, работающих под высоким давлением.**

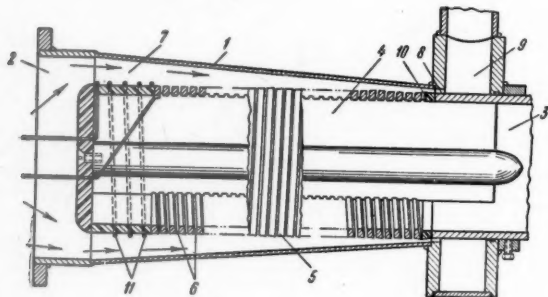


Форд (Neue Fortschritte in der Theorie und Konstruktion der Hochdruckgefäße. Ford H.), Dechema Monogr., 1956, 26, № 311—331, 119—138 (нем.). Обзор. Библ. 37 назв. Г. Фонарева

39880 К. Исследование массообмена в капиллярно-пористых полуограниченных средах. Мурашко М. Г. Ин-т энерг. АН БССР. Минск, 1957, 36 стр., илл.

39881 П. Сепарирующий аппарат. Бреймел (Separating apparatus. Bramel Hadley R.). Пат. США, 2746602, 22.05.56

Предлагается инерционно-электростатический аппарат для сепарации взвешенных в газах твердых частиц, состоящий из корпуса 1, имеющего форму усеченного конуса, с входом запыленного газа через 2 и выходом обеспыленного газа через 3. Внутри 1 установлен сердечник 4, состоящий из параллельных металлических колец 5, составляющих витки спирали и разделенных узкими щелями 6. Между 4 и стенкой 1 для движения газов имеется постепенно уменьшающееся кольцевое пространство 7, заканчивающееся выводной щелью 8. Поток газов огибает острые кром-



ки 5 и проходит через 6 внутрь 4, откуда выводится через 3. Взвешенные в газе твердые частицы движутся по инерции мимо 6 и образуют параллельный газовый поток со все увеличивающейся конц-ей твердых частиц по мере сужения 7. Этот поток через 8 и 9 направляется в циклон, где освобождается от большей части твердых частиц и поступает вновь в 1. При улавливании частиц субмикроскопич. размеров молекулы газа в потоке ионизируются. Для этой цели передняя часть 4, а также последнее кольцо 10 изготовляются из электроизоляционного материала. На изоляторе размещаются витки провода 11, к которому подводится напряжение положительного или отрицательного знака, достаточно высокое, чтобы на 11 возник и поддерживался коронный разряд. Напряжение того же знака, что и у 11, но меньшей величины подается к 5, причем 2, заземляется. Коронный разряд ионизирует молекулы газа в 8 и взвешенные в газе частицы приобретают электр. заряд той же полярности. Поскольку кольца 5 имеют тот же заряд, что и частицы, последние отталкиваются от 5 и не проходят к 6.

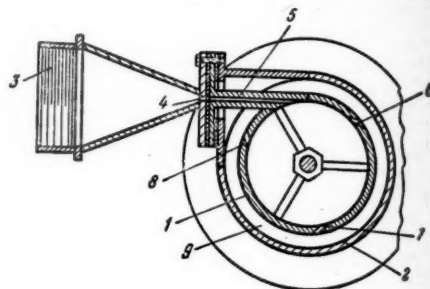
Ю. Скорецкий  
39882 П. Устройство для увлажнения газа перед пылеулавливанием. Мюльрад (Vorrichtung zur Vorbereitung der Naßentstaubung von Gasen. Muhlrad Wolf) [Airofiltre S. A.]. Пат. ФРГ 960452, 21.03.57

Устройство помещается во входном газоходе перед мокрым циклоном и состоит из камеры, заключающей ряд параллельных пластин; последние орошаются водой, получаемой после отстаивания шлама, собранного в результате пылеулавливания. Поступающий на очистку газ увлажняется, проходя между пластинами, расположение и форма которых способствуют наибо-

лее эффективному увлажнению газа и смачиванию пыли.

39883 П. Сепарация взвешенных твердых частиц от жидкой или газообразной среды. Рут, Мак-Аfee (Separation of suspended solids from fluids. Ruth Herman A., MacAfee Merrill W.). Пат. США 2751043, 19.06.56

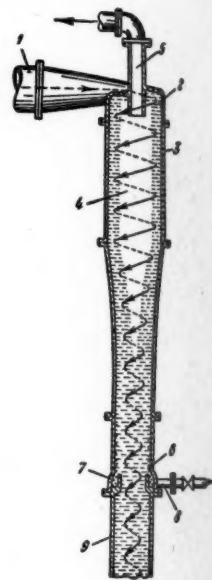
Пылеуловитель циклонного типа (ЦП) используется для улавливания тонкой рудной пыли при 540° из пыльных газов. ЦП, показанный на рисунке в поперечном разрезе, состоит из сепарационной трубы 1, распо-



женной концентрически в корпусе 2. Вход запыленного газа в ЦП осуществляется через патрубок 3, переходящий в вертикальную щель 4 шириной 6 мм, заканчивающуюся соплом 5 для тангенциального ввода газа внутрь 1. По высоте вертикальной стенки трубы 1 размещены выходные щели 6, 7, 8. Через эти щели пыль, отброшенная центробежной силой из вихревого потока газа, проходит вместе с небольшой частью газа в относительно спокойное кольцевое пространство 9, где пыль выпадает из потока. Соотношение кол-ва пыли и газа, поступающих из внутреннего пространства 1 в 9, определяется сопротивлением выходных щелей в 1, ширину которых можно регулировать заслонкой (на рисунке не показана). ЦП с трубой 1 диам. 150 мм и длиной 280 мм при скорости газа во входной щели ~ 70 м/сек и начальной запыленности газа ~ 8 г/м³ способен улавливать 99,5% частиц диам. 1,5—75 м.

Ю. Скорецкий  
39884 П. Вихревые сепараторы. Фриман, Бодуэй (Vortex separators. Freeman Horace, Boudway John D.) [Nichols Engng and Research Corp.]. Пат. США 2757581, 7.08.56

Предлагается вихревой сепаратор (ВС) типа гидроциклона, предназначенный для очистки бумажной пульпы от твердых и газообразных примесей. Пульпа подается тангенциально трубой 1 в камеру 2, где образуется нисходящий периферийный вихревой поток 3, сердцевина которого 4 свободна от жидкости и находится под разрежением, поддерживаемым трубой 5, соединенной с вакуум-насосом. Захваченные пульпой газообразные примеси выделяются под разрежением из жидкости в 4 и выводятся через 5. Твердые примеси отбрас-

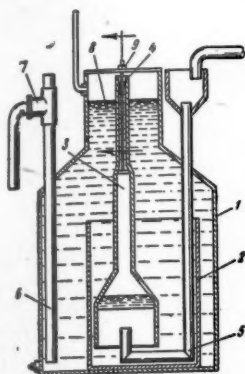


ваются центробежной силой к стенкам 1, опускаются вместе с 3 в 6 и собираются в кольцевом желобе 7, откуда они выводятся трубой 8. Очищ. пульпа удаляется из ВС через 9.

Ю. Скорецкий

**39885 П. Аппарат для сепарации несмешивающихся жидкостей.** Хьюз (Apparatus for separating immiscible liquids. Hughes Arthur D.). Пат. США 2744630, 8.05.56

Аппарат предназначен для сепарации масло-водяной смеси, получаемой при паровой дистилляции мятного масла (М), и состоит из сосуда 1, внутри которого находится камера 2 и ступенчатая сепарационная колонна 3, которая в верхней части имеет отвод 4 для выхода М. Смесь М с водой подается в нижнюю часть 3 по трубе 5. Вода из сосуда выводится по переливной трубе 6, снабженной воздушником 7 для сохранения постоянного уровня в 1. Разделение смеси М и воды происходит преимущественно в нижней части колонны 3, причем вода поступает из 3 в 2, откуда перетекает в 1. Небольшое кол-во М, уносимое водой из нижней части 3, образует слой 8 и отводится далее из аппарата. Поддержание границы раздела М и воды в пределах наиболее широкой



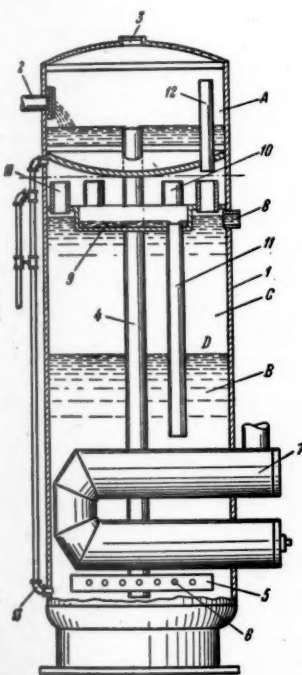
части, где относительное спокойствие жидкости препятствует захвату частиц М водой, производится перемещением колонны 3 по ее высоте с помощью гайки 9.

Ю. Скорецкий

**39886 П. Деземulgаторы.** Франсис (Emulsion treaters. Francis Alex W.) [National Tank Co.]. Пат. США 2765917, 9.10.56

Аппарат предназначен для разделения масло-водяных эмульсий. В верхней части бака 1 имеется камера А, в которую масло-водяная эмульсия поступает по трубе 2, причем часть газа удаляется из эмульсии и выходит из 1 через 3. Из А эмульсия переливается в зону В по трубе 4 через распределительное устройство 5, имеющее отверстия 6. Над 5 расположена V-образная нагревательная труба 7. Зона В частично заполнена горячим водяным р-ром NaCl. Нагревание и промывка р-ром NaCl

способствуют разрушению эмульсии; причем выделившееся масло скапливается в зоне С и выводится по



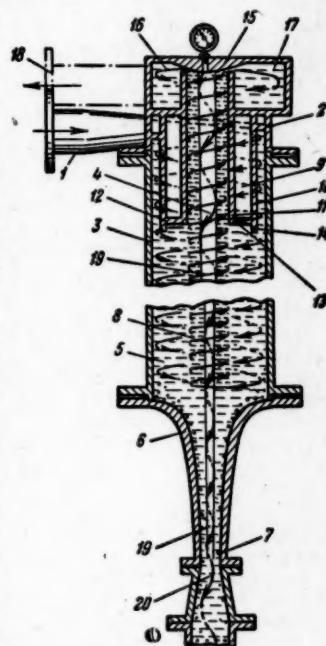
трубе 8. Содержащиеся в эмульсии легкие составные части при контакте с горячим р-ром испаряются и вместе с некоторым кол-вом водяных паров поднимаются кверху. Пары встречаются на своем пути днище камеры А, постоянно охлаждаемое холодной эмульсией и конденсируются. Для предотвращения попадания конденсата в чистое масло под днищем камеры А укреплена тарелка 9 с патрубками 10 для прохода паров. Тарелка снабжена сливной трубой 11, нижний конец которой опущен ниже границы D, разделяющей зону водного р-ра В от зоны масла С. Для выравнивания давления газа в 1 имеется труба 12. Выпуск излишнего р-ра из В осуществляется трубой 13.

Ю. Скорецкий

**39887 П. Отделение пузырьков газа и твердых частиц от жидкостей.** Фриман, Бодуэй (Separation of gas and undesired particles from liquids. Freeman Horace, Boudway John D.) [Nichols Engng and Research Corp.]. Пат. США 2757582, 7.08.56

Предлагается жидкостной вихревой сепаратор (ВС) типа гидроциклона, предназначенный для очистки бумажной пульпы.

Суспензия подается в ВС тангенциально по трубе 1, причем с помощью направляющей перегородки 2 поток огибает входную зону и образует вблизи стенок вихревой камеры 3 нисходящий спиральный поток 5, оставляющий свободным газовое пространство 4 вдоль оси камеры. После нескольких оборотов 5 встречает конус 6, отражающий вверх более удаленную от стенок и потерявшую меньше энергии часть спирального потока. Прилегающий к стенке слой потока, израсходовавший значительную часть энергии на трение о стенку, вместе с отброшенными к стенке твердыми части-



цами продолжает опускаться по 6 и выводится из ВС через 7. Отраженная конусом 6 жидкость образует восходящий спиральный поток 8, доходящий до верхней части кольцевого устройства 9, образованного стенками 10 и 11. Зазор между 10 и 11 перекрыт пластиной 12, кромки которой 13 и 14 разграничивают потоки 5 и 8. Поток 8 встречает конус 15 и через кольцевую щель 16 периферийный слой очищ. жидкости проходит в камеру 17 и через патрубок 18 выводится тангенциально из ВС. Внутренний слой 8, содержащий газовые пузырьки, встречая 15, снова поворачивает вниз и в виде осевого спирального потока 19, находясь в пространстве 4, опускается до дна и выходит из ВС через 7 вместе с твердыми загрязнениями. Выбрасываемая через 7 жидкость с твердыми загрязнениями проходит через сопло 20, где поток ее расширяется, что способствует увлечению газа и поддержанию разрежения в 4.

Ю. Скорецкий



**39888 П. Мешочный фильтр.** Эббрехт, Шейдт (Säckfilter. Ebbrecht E., Scheidt W.) [Firman Fritz Scheibler]. Швед. пат. 157268, 18.12.56

На верхнюю горизонтальную трубу мешочного фильтра, имеющую в своей нижней части продольную щель для удаления фильтрата, сверху накладывают ряд хомутиков из упругого материала, пружинящие концы которых препятствуют сближению обеих сторон фильтровального мешка и, таким образом, предотвращают закрытие упомянутой щели тканью.

К. Герцфельд

**39889 П. Обработка диатомовой земли как вспомогательного фильтровального вещества.** Ома, Фудзита, Хатамори [Камогава како кабусики кайся]. Японск. пат. 2948, 18.04.56

Диатомовую землю японских месторождений обрабатывают 0,2%-ным р-ром  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  или альгината Na, высушивают и прокаливают в течение 30 мин. при 800°. В результате такой обработки проницаемость диатомовой земли возрастает почти в 2 раза. Вместо упомянутых р-ров можно применять р-ры  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  и другие соли щел. металлов той же конц-ии. М. Гусев

**39890 П. Смеситель.** Арндт, Бринкман (Misch- und Schlagmaschine. Arndt Heinrich, Brinkman a Wilhelm) [Arminius-Maschinenbau Arndt & Brinkmann]. Пат. ФРГ 960269, 22.03.57

Смеситель состоит из смонтированного на станине корыта, снабженного крышкой, и била, приводимого во вращение от мотора (било изогнуто по форме корыта). Такая конструкция смесителя обеспечивает высокую эффективность сбивания и перемешивания. В случае необходимости било при помощи рукоятки может быть выведено из корыта или снова введено в него без его опорожнения.

В. Реутский

**39891 П. Смеситель с турбинной мешалкой.** Кейвуд (Turbine mixer. Sawood Richard L.) [The Patterson Foundry & Machine Co.]. Пат. США 2769623, 6.11.56

Описан смеситель с турбинной мешалкой (М) для перемешивания жидкостей, содержащих твердые частицы. М состоит из вертикального вала, на нижнем конце которого находится цилиндрич. ступица. К последней прикреплены лопасти, выгнутые в направлении вращения М. К концам лопастей снизу приварено плоское кольцо, концентричное со ступицей. К верхней поверхности кольца, посередине между лопастями, приварены плоские ребра, повернутые под углом 60° к радиусу кольца. Передний и задний срезы ребер имеют острые углы и разрушают сталкивающиеся с ними агрегаты твердых частиц, значительно ускоряя процесс измельчения по сравнению с обычными М.

Б. Сумм

**39892 П. Теплообменник с ребристой поверхностью.** Юэ (Echangeur de chaleur à surface d'échange rainurée. Huet André). Франц. пат. 1125072, 23.10.56

Предлагается изготавливать теплообменные поверхности из металлич. труб, на внешней поверхности которых выполнены бороздки того или иного профиля, что приводит к увеличению поверхности и придает определенное направление потоку, омывающему трубы. Бороздки выполняются путем пластич. деформации металла и расположены по окружности перпендикулярно оси, по образующим параллельно оси или имеют геликоидальную форму. Разновидностью конструкции являющиеся трубы с ребрами, образующими бороздки синусоидальной формы. См. РЖХим, 1956, 60522.

Ю. Петровский

**39893 П. Холодильник для рассола.** Минабэ [Кабусики кайся хитати сэйсакусэ]. Японск. пат. 1844, 15.03.56

Описан горизонтальный кожухотрубный холодильник, в трубках которого протекает рассол, а в между-

трубном пространстве кипит хладагент. В междутрубном пространстве установлены цилиндрич. металлич. сетки таким образом, что благодаря действию капиллярных сил они обеспечивают перемещение масла, поступающего с хладагентом, со дна холодильника к выходному штуцеру в верхней части холодильника.

М. Гусев

**39894 П. Использование поверхностного конденсатора для выпарного аппарата.** Аояма [Дайо кохацу кабусики кайся]. Японск. пат. 1116, 17.02.56

Смесь перегретых паров и неконденсирующихся газов поступает снизу в цилиндрич. оросительный холодильник, в котором пары охлаждаются до т-ры насыщения. Затем смесь насыщ. паров и неконденсирующихся газов направляется в верхнюю часть поверхностного конденсатора, где пары конденсируются при относительно хорошем коэф. теплоотдачи. Неконденсирующиеся газы удаляются из нижней части конденсатора, а образовавшийся конденсат направляется в распределительное устройство оросительного холодильника.

М. Гусев

**39895 П. Метод многоступенчатого выпаривания растворов солей.** Эбнер (Verfahren zum mehrstufigen Eindampfen von Salz- oder härtebildnerhaltigen Flüssigkeiten. Ebner Karl) [Metallgesellschaft A.-G.]. Пат. ФРГ 956752, 24.01.57

Предложен метод выпаривания р-ров, характеризующийся сочетанием выпаривания и кристаллизации, осуществляемой за счет самоиспарения в ряде испарителей (И) с постепенно понижающимся давлением. Концентрированный (после предварительного выпаривания) р-р последовательно проходит ряд И, в которых происходит самоиспарение р-ра, сопровождающееся кристаллизацией соли. Твердая фаза и р-р из последнего И, работающего при наименьшем давлении, насосом подаются в сепаратор, из нижней части которого отделяются кристаллы соли. Маточный р-р, последовательно проходя ряд конденсаторов, нагревается за счет конденсации пара, образующегося при самоиспарении р-ра. Далее р-р нагревается за счет конденсации вторичного пара, получающегося в выпарном аппарате, до соответствующей т-ры и возвращается в И для самоиспарения. Исходный р-р перед поступлением в выпарной аппарат нагревается паром, образующимся при самоиспарении, и вторичным паром выпарного аппарата. Этот метод, характеризующийся малым расходом пара и отсутствием опасности отложения накипи на поверхности нагревания, особенно целесообразен для выпаривания р-ров, коррозионная активность которых возрастает с повышением конц-ии соли, напр. р-ров сульфата аммония, конц. р-ры которого имеют кислую р-цию.

В. Коган

**39896 П. Устройство для ректификации.** Меркель (Rektifiziereinrichtung. Merkel Karl) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 965396, 6.06.57

Предложена схема ректификационной установки, состоящая из пленочного испарителя и установленной над ним ректификационной колонны. Испаритель имеет расширяющийся кверху конич. ротор, вращающийся около вертикальной оси, и такой же формы статор, образующий узкую щель с ротором. Снаружи статор снабжен индукционным нагревательным устройством.

В. Коган

**39897 П. Контактная тарелка.** Хатчинсон (Fractionating tray. Hutchinson Margaret H.) [Stone & Webster Engng Corp.]. Пат. США 2767967, 23.10.56

Описываемая конструкция контактной провальной тарелки (Т) отличается применением для ее изготовления гофрированного перфорированного листового металла с выступами и впадинами синусоидальной формы. Оси впадин и выступов на смежных по вы-

соте Т расположены под прямым углом. Во впадинах Т образуется слой светлой жидкости, так как газ или пар проходит в отверстия, расположенные на выступающих частях Т, где сопротивление слоя жидкости меньше; сток жидкости происходит через отверстия, расположенные во впадинах Т. Отличительными особенностями Т являются: отсутствие сливных стаканов; высокая степень использования поверхности Т, достигающая 85—95%; отсутствие градиента уровня жидкости на Т; хорошее распределение жидкости; незначительный унос; возможность работы в широком диапазоне нагрузок; небольшое сопротивление и простота конструкции. Испытывалась колонна сечением  $720 \times 660$  мм с двумя Т, имеющими круглые отверстия диам. 3,2 мм, расположенные в шахматном порядке на расстоянии 6,3 мм друг от друга, при расстоянии между крайними точками выступа и впадины, равном 12,7 мм (амплитуда волны), и соседними выступами или впадинами, равном 50 мм (длина волны), и при расстоянии между Т, равном 450 мм. Колонна орошалась водой при  $t$ -ре  $22^\circ$ , содержащей добавку поверхностно-активного в-ва, которое вдвое уменьшало поверхностное натяжение воды; плотность орошения составляла  $12\,400 \text{ кг/м}^2 \text{ час}$ ; противотоком подавался воздух под атмосферным давлением со скоростью (отнесенной к полному сечению колонны)  $2,1 \text{ м/сек}$ . В этих условиях сопротивление Т равнялось 38 мм вод. ст., а высота слоя пены 115 мм. Рекомендуемые значения свободного сечения Т лежат в пределах 15—25%.

Ю. Петровский

#### 39898 П. Тарельчатая ректификационная колонна.

Исцуква. Японск. пат. 4114, 2.06.56

Тарелки ректификационной колонны представляют собой пористые пластинки толщиной 15—40 мм, изготовленные из пропитанного угля; тарелки характеризуются средним диаметром пор  $170 \mu$  и пористостью 0,5. Каждая тарелка снабжена переливной трубкой; зазор между тарелками и корпусом колонны уплотнен карбонатным цементом. Тарелки отделяются одна от другой и поддерживаются вертикальными опорными стержнями.

М. Гусев

39899 П. Адсорбер непрерывного действия. Гунн, Лафлине (Continuous percolation system. Gwyn Harry M., Jr., Laughlin Carl D.) [Minerals & Chemicals Corp. of America]. Пат. США 2762510, 11.09.56

Предлагается конструкция адсорбера непрерывного действия для обработки жидких смесей, компоненты которой в различной степени поглощаются адсор-

бентом (А). Регенерированный А по трубе 1 поступает в цилиндрич. адсорбер 2, в котором А образует сплошной слой, непрерывно движущийся сверху вниз противотоком жидкости, поступающей снизу через штуцер 3 и фильтрующую сетку 4. По оси А размещена труба 5, внутри которой находится шнек 6: верхний конец вала 7 несет конич. шестерню 8, а нижний конец установлен в подпятнике 9. В нижней части 2 на валу 7 закреплена несущая плита 10, на поверхности которой установлены лопасти 11. При вращении 7, а вместе с ним 6 и 10, происходит перемещение А с помощью 11 к нижнему отверстию 5, где А захватывается 6 и выводится из 2 по трубе 12 для регенерации. При взаимодействии жидкой смеси с А происходит насыщение его легкоадсорбируемыми компонентами, а неадсорбированная часть поступившей смеси выводится через трубки 13 и фильтр 14 из нескольких слоев проволоочной сетки, предупреждающей унос жидкостью А, в кольцевой коллектор 15. Предложенная система вывода А обеспечивает равномерное перемещение его во всех частях 2 и исключает турбулентность у входного отверстия разгрузочного устройства, что определяет высокую эффективность адсорбера.

Ю. Петровский

#### 39900 П. Метод и аппарат для обезвоживания материалов. Боконьяно (Procédé et appareil pour déshydrater dans une enceinte. Bocognano René-Joseph). Франц. пат. 1125948, 12.11.56

Предложен работающий под вакуумом аппарат с нагреваемыми дырчатыми тарелками, который подвергается вибрированию с частотой, равной собственной частоте системы тарелка—слой материала. Высушиваемый материал в распыленном состоянии вводится на верхнюю тарелку, откуда он перемещается на нижележащие, постепенно теряя влагу. Вибрация постоянно нарушает поверхность слоя на тарелке, что способствует интенсивному испарению и перемещению материала.

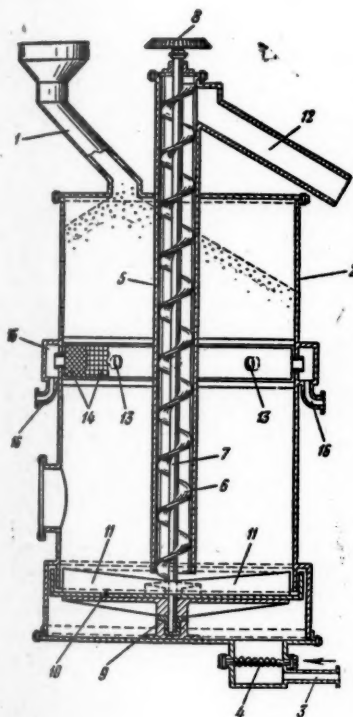
З. Хаймский

#### 39901 П. Проведение химических реакций, в которых участвуют корродирующие вещества. Басби (Process for conducting chemical reactions involving corrosive materials. Busby Lyle E.) [Standard Oil Co. of California]. Пат. США 2768200, 23.10.56

Описан аппарат для проведения р-ций, протекающих при высоких давлениях (до  $70 \text{ кг/см}^2$ ) и  $t$ -рах (до  $330^\circ$ ) между двумя реагентами, один из которых обладает сильными коррозионными свойствами по отношению к черным металлам, а другой нейтрален к ним. Аппарат состоит из двух концентрично расположенных вертикальных цилиндрич. сосудов — наружного (НС) и внутреннего (ВС). ВС изготавливается из фарфора и является реактором. При большой высоте ВС последний собирается из отдельных царг с фланцами, стягиваемыми болтами из никелевого сплава с таким же коэф. температурного расширения, как у фарфора. НС изготавливается из обычной стали и покрывается изнутри слоем легированной стали. ВС установлен на фарфоровых или стальных опорах, размещаемых внизу в зазоре между сосудами. Нейтр. реагент подается в нижнюю часть кольцевого пространства и далее направляется в верхнюю часть ВС. Корродирующий реагент инжектируется в ВС также сверху по танталовому трубопроводу, при этом происходит хорошее перемешивание обоих реагентов. Готовый продукт удаляется из нижней части ВС. Описанный аппарат может быть использован для гидролиза амидов изопропановой к-ты, окисления метана и параксилолов, газофазной полимеризации олефинов в присутствии фосфорной к-ты.

В. Сумм

#### 39902 П. Аппарат для обработки жидкостей. Вебер (Apparat zur Behandlung von Flüssigkeiten. We-



ного действия для обработки жидких смесей, компоненты которой в различной степени поглощаются адсор-



ber Georges Robert). Швейц. пат. 313366, 31.05.56

Аппарат (А) для обработки жидкостей излучением или ультразвуком представляет собой цилиндрич. сосуд с вогнутым конусным днищем и стаканом в центре, служащим для размещения в нем вала, имеющего на конце диск для распыления жидкости. В крышке А установлен генератор УФ- или ИК-излучения или источник ультразвуковых колебаний. Жидкость, подвергаемая обработке излучением или ультразвуком, подается на диск. Образующиеся мелкие капли агрегируются на стенках А и жидкость отводится из А через нижний штуцер. А может применяться для удаления растворенного воздуха из фруктовых соков, для ускорения процесса созревания вина или пива, для стерилизации молока и повышения содержания в нем витамина D, а также для бактериологич. очистки воды. В. Коган

39903 П. Противоточный каскадный аппарат для очистки катализатора. Вильсон (Countercurrent cascade stripper. Wilson Edward L.) [Esso Research and Engng Co.]. Пат. США 2756514, 31.07.56

Для удаления продуктов р-ции из мелкоизмельченного катализатора предложен вертикальный аппарат, состоящий из нескольких последовательно соединенных друг с другом секций (С) одинаковой длины с круглым или прямоугольным поперечным сечением. Каждая С наклонена к вертикали под углом  $\pm \psi$ , определяемым из неравенства  $\text{ctg} \psi \geq L/D \geq \text{ctg} \psi - 0,5 \cos \psi$ , где  $L$  — длина образующей С,  $D$  — ширина С. Таким образом, катализатор, поступающий в аппарат сверху, ссыпается, непрерывно изменяя свое направление при переходе из одной С в последующую. Газ, очищающий катализатор, подается снизу. Б. Сумм

39904 П. Усовершенствование метода вдувания газа в суспензию (Perfectionnements aux procédés d'insufflation de gaz dans une matière liquide ou dans un mélange de matière liquide et de matière solide en vue de leur traitement.) [Etablissements Neyrpic (Ateliers Neyret-Beylier & Piccard-Pictet)]. Франц. пат. 1129170, 16.01.57

Метод вдувания газа через пористую перегородку имеет тот недостаток, что возможно расслоение содержимого аппарата, если в нем имеются компоненты с различными свойствами (классификация твердых частиц по размерам, осаждение взвешенных твердых частиц). Для устранения этого недостатка предлагается расположить в аппарате несколько пористых перегородок и продвигать газ через каждую из них.

З. Хаимский

39905 П. Герметичное смотровое устройство. Накагава [Нихон рика когё кабусики кайся]. Японск. пат. 2743, 23.04.55

Описано устройство для наблюдения за скоростью потока жидкости, вытекающей из вертикальной трубки. Устройство отличается тем, что срезанный под углом  $45^\circ$  нижний конец трубки помещен в более широкую вертикальную трубку на уровне имеющихся в ней четырех отверстий; более широкая трубка помещена внутри стеклянного цилиндра, отделенного фланцем от соприкосновения с окружающим воздухом. М. Гусев

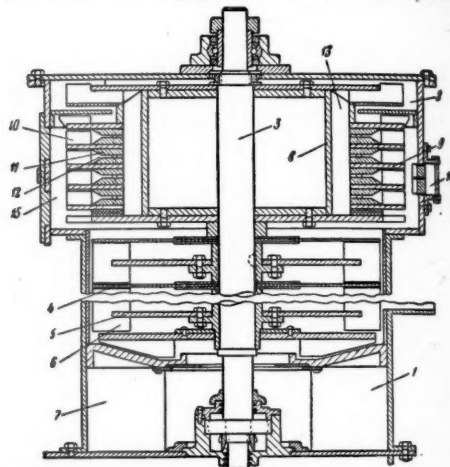
39906 П. Ловушка. Морроу (Material trap. Morrow Joseph H.) [Fuller Co.]. Пат. США 2769544, 6.11.56

Описана ловушка, представляющая собой прямоугольный отстойник для отделения твердых примесей (П) от сухих измельченных материалов (М), уд. веса которых меньше уд. веса П, разделенный горизонтальной газопроницаемой перегородкой на верхнюю и нижнюю секции. В верхнюю секцию по наклонному желобу поступает М, а в нижнюю нагне-

тается воздух, который проходит через перегородку и приводит М в псевдооживленное состояние. П, как более тяжелые, опускаются на перегородку, и периодически выгружаются через боковой люк. М, освобожденный от П, удаляется из верхней части отстойника. Б. Сумм

39907 П. Центростремительный классификатор. Ликкен (Centripetal classifier. Lykken Henry G.) [The Microcyclomat Co.]. Пат. США 2754967, 17.07.56

Центростремительный классификатор (ЦСК) предназначается для разделения пылеобразных материалов в целях отбора тонких ( $1-50 \mu$ ) и ультратонких ( $< 1 \mu$ ) фракций с четкими границами между близкими по размерам частицами и представляет собой аппарат, в котором нижняя часть 1 является мельницей, а верхняя 2 — классификатором. Внутри 1 и 2 имеется вал 3. 1 разделен горизонтальными упругими диафрагмами 4 на несколько отделений, в каждом из которых вращается диск 5 с насаженными на нем радиально лопастями 6, служащими как для размола материала, так и засасывания воздуха, поступающего в 1 через окно 7. Внутри 2 на вал 3 насажен бара-



бан 8, несущий вентиляторные крыльчатки 9, засасывающие воздух со взвешенным в нем измельченным материалом из 1. Крыльчатки состоят из лопастей 10 и промежуточных колец 11, собранных таким образом, что образован ряд узких щелей 12, сходящихся в кольцеобразном пространстве 13, где при работе ЦСК создано разрежение. При вращении 9 частицы с относительно большой массой отбрасываются центробежной силой к стенкам 2 и выводятся из ЦСК через окна 14. Тонкие и ультратонкие частицы засасываются в пространство 13 и выносятся из ЦСК вместе с воздухом, от которого отделяются в дальнейшем с помощью тканевого фильтра. Точные границы отбираемых через 13 фракций частиц регулируются величинами щелей 12 и зазора 15 между крыльчатками, а также скоростью вращения 5. Ю. Скорещкий

39908 П. Пневматический транспортер. Мори, Сугимото [Нихон кэйкиндзоку кабусики кайся]. Японск. пат. 2514, 6.04.56

Транспортер представляет собой вертикальную цилиндрич. трубу, в нижнюю часть которой непрерывно через распределительную решетку поступает поток воздуха; транспортируемый материал поступает также непрерывно по горизонтальной трубе со шпеклом в зону над решеткой. М. Гусев

39909 П. Пневматический транспортер. Мори, Сугимото [Нихон кэйкиндзоку кабусики кайся]. Японск. пат. 2515, 6.04.56

В транспортер (см. предыдущий реферат) периодически по мере накопления над решеткой спрессованных в шнеке кусочков транспортируемого материала поступает сжатый воздух, который перемещает кусочки вверх по транспортеру. М. Гусев

См. также: Насосы в керамич. пром-сти 40387. Концентрирование теплочувствительных жидкостей 41508. Автоматизация ректификац. установок 39935. Вибрационная сушилка 40384. Оптимальн. режим сушки 40385. Сушка газа 41080. Сушилки лакокрасочных покрытий 41677.

## КОНТРОЛЬНО-ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЕ ПРИБОРЫ. АВТОМАТИЧЕСКОЕ РЕГУЛИРОВАНИЕ

Редакторы А. М. Дробиз, Н. Я. Феста

39910. Автоматическое регулирование химических процессов: тенденции и экономическое значение. Янг (The automatic control of chemical processes: trends and economic significance. Young A. J.), IVA, 1957, 28, № 7, 289—298 (англ.)

Обсуждается прогресс в области автоматич. регулирования процессов за время после Стокгольмской конференции 1952 г. Показывается, что основной проблемой остается разработка методов расчета объектов и определение характеристик процесса в стадии проектирования. Особое значение придается изучению экономики процесса и применению счетно-решающих машин при расчетах и проектировании новых произ-в. И. Ихлов

39911. Автоматизация в химической промышленности. Левандовский (W sprawie automatyzacji w chemicznym przemyśle nieorganicznym. Lewandowski Z.), Przem. chem., 1957, 13, № 6, 324—326 (польск.)

Рассматриваются трудности внедрения автоматизации в хим. пром-сти Польши и организационные мероприятия по их устранению. Ю. Скореецкий

39912. Применение автоматического регулирования процессов в химической промышленности. III. Характеристики элементов процесса. Хассетт (Application of automatic process control to chemical engineering. Part 3. Process stage response. Hassett N. J.), Brit. Chem. Engng, 1957, 2, № 10, 558—561 (англ.)

Рассматриваются основы теории автоматич. регулирования применительно к процессам хим. технологии. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 4918.

И. Ихлов  
39913. Приборы для регулирования процессов. Хокинс (Process control instruments. Hawkins J. C.), Paint and Varnish Prod., 1957, 47, № 11, 46—52, 166 (англ.)

Приведены описания некоторых приборов и схем автоматич. регулирования уровня, вязкости и плотности жидкостей, расхода, т-ры и давления в непрерывных и прерывистых хим. процессах. И. Ихлов

39914. Измерение уровня жидкости. Ч. I. Линфорд (Liquid level measurement. Part I. Linford A.), Fluid Handling, 1957, № 92, 258—260 (англ.)

Приводится описание двух измерителей уровня жидкости. Датчиком первой системы является поплавок, качающийся на рычаге, с которым связаны 2 металлич. силфона (С). С сообщаются при помощи капиллярных трубок с 2 такими же С во вторичном приборе. Обе пары С наполнены жидкостью и герметично закрыты. При движении поплавка вверх или вниз С датчика деформируются и перетекающая из них жидкость вызывает соответствующую деформа-

цию второй пары С и передвижение связанной с ними указывающей стрелки вторичного прибора. Во вторичном приборе имеется устройство для компенсации изменения т-ры и давления. В другой конструкции уровнемера имеется выносная труба из немагнитного материала, сообщающаяся с верхом и низом резервуара, в которой плавает цилиндрич. поплавок, снабженный сильным постоянным магнитом. Рядом с выносной трубой расположена запаянная стеклянная трубка с нанесенной шкалой, заполненная бутанолом, в которой плавает полый железный шарик. Вес шарика равен весу вытесненной им жидкости, так что он находится в безразличном равновесии. Положение шарика соответствует положению поплавка с магнитом в выносной трубе, т. е. уровню измеряемой жидкости. Г. Людмирская

39915. Автоматический контроль уровня жидкости фазовым методом на ультракоротких волнах. Бродский В. Б., Автоматика и телемеханика, 1957, 18, № 7, 640—652 (рез. англ.)

Фазовый метод автоматич. контроля уровня жидкости основан на отражении ультракоротких радиоволн от жидкости. Принципиальная схема фазового метода представляется в следующем виде: радиоволна от генератора через согласующий отрезок линии передачи и четвертьволновой трансформатор поступает в измерительную линию и далее через переходной трансформатор в передающую линию, погруженную одним концом в резервуар с жидкостью. В результате сложения радиоволны, падающей на жидкость, и волны, отраженной от жидкости, в измерительной линии образуется минимум тока или напряжения, положение которого зависит от уровня жидкости в линии датчика. Измерение положения минимума производится автоматически с помощью дифференциального съемника сигнала. Разностный сигнал проходит через усилитель с выходом в виде фазочувствительного устройства и приводит в действие сервомотор, перемещающий съемник сигнала вдоль измерительной линии. Преимуществом метода измерения уровня при помощи отражения радиоволн является возможность контроля уровня агрессивных сред в труднодоступных местах. Погрешность метода ~ 0,5%, дополнительная погрешность до 1%. Диапазон измерения до 10 м. А. Леонов

39916. Дистанционный указатель уровня. Завьялов К. Д., Тр. Гос. гидролог. ин-та, 1957, вып. 64, 20—23

Электромеханический дистанционный указатель уровня, предназначенный для измерения уровня воды, действует на принципе передачи электрич. импульсов и состоит из датчика, регистратора и 3-проводной линии связи с источником питания. Датчик прибора, связанный с поплавком, имеет 2 контактные группы, каждая из которых связана автономной электрич. цепью с силовым электромагнитом на выходе. При прохождении поплавком расстояния в 1 см в цепь электромагнитов посылается кратковременный импульс, воздействующий на счетно-суммирующий механизм стрелочного регистратора. Последний через редуктор соединен со стрелками циферблата. Прибор имеет 2 шкалы и снабжен 2 стрелками для отсчета уровня в м и см. Диапазон измерения до 25 м с точностью  $\pm 1$  см. Питание прибора от щел. аккумуляторов или сухих батарей напряжением 24 ÷ 30 в. В качестве контактных групп применены ртутные прерыватели. Прибор успешно эксплуатируется > 5 лет в системе Ленинградской гидрометслужбы для указания уровня р. Невы. А. Леонов

39917. Дистанционный контроль движения колокола газгольдера. Зарембо Г. В., Поляков П. В., Масл.-жир. пром-сть, 1957, № 7, 41—42



В приборе УДС-1 для дистанционного контроля движения колокола газгольдера с автоматич. звуковой и световой сигнализацией и отключением водородных компрессоров при достижении колоколом нижнего допустимого положения сельсин-датчик соединен через редуктор и трос с колоколом газгольдера. На роторе сельсина-приемника укреплен стрелка показывающего прибора. Каждый из сельсинов питается раздельно от сети переменного тока 50 гц, 127 в. При достижении колоколом газгольдера крайнего нижнего положения указывающая стрелка замыкает контакты звуковой и световой сигнализации. М. Людмирский

39918. Измерение концентрации пульпы в трубопроводе с помощью радиоактивных изотопов. Надемльнский, Новак (Měření koncentrace hydrosměsí v potrubí radioaktivními isotopy. Nademlýnský M., Novák J.), Energetika (Ceskosl.), 1957, 7, № 7, 387—388 (чешск.)

Описание  $\gamma$ -плотномера. Испытания проводились на системе гидравлич. золоталения. Е. Стефановский

39919. Вакуумметр с термостолбиком, температурной компенсацией и прямым отсчетом в расширенном диапазоне. Бенсон (Vakuummanometer mit Thermosäule, Temperaturkompensation und direkter Ablesung über ausgedehnte Bereiche. Benson James M.), Vakuum-Technik, 1957, 6, № 8, 181—185 (нем.)

Разработаны 3 типа тепловых вакуумметров (В) для диапазонов до 25  $\mu$ , 250  $\mu$  и до 20 мм рт. ст. Основным отличием В от подобных В типа Пирани является применение термопар (термостолбиков), сваренных в стык. Нагрев производится переменным током, пропускаемым непосредственно через спай термопар. Применение дифференциальной схемы обеспечивает почти полное отсутствие переменного тока в цепи измерительного гальванометра постоянного тока. Последовательно с этим гальванометром включается термопара, компенсирующая изменения окружающей т-ры. Применяемая конструкция термопар из благородных металлов позволяет значительно повысить прочность и надежность чувствительного элемента В, свободно переносящего резкие изменения давления, вплоть до мгновенного сброса или возникновения вакуума. Постоянная времени В зависит от применяемого чувствительного элемента и значения измеряемого вакуума. Для неглубокого вакуума это время всего несколько мсек. Для глубокого вакуума и наибольшей чувствительности В—до 20 сек. Приведены кривые изменения показаний В в зависимости от рода газа ( $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $Ag$ ,  $C_2H_2$ , воздух и фреон).

И. Ихлов

39920. Индукционный расходомер и измерение содержания твердых веществ, находящихся во взвешенном состоянии в жидкостях.—(Le débitmètre à induction et la mesure des matières solides en suspension dans les liquides.—), Mesures et contrôle industr., 1957, 22, № 241, 493—501 (франц.; рез. англ.)

Подробно рассмотрены принцип действия индукционного расходомера «Altflux», аппаратуры «Altoson» для измерения содержания твердых в-в в пульпе и установки «Altosol», включающей оба эти прибора (фирма S. A. Alto, Голландия). Прибор пригоден для работы с жидкостями, уд. проводимостью которых  $\geq 100 \cdot 10^{-6}$  ом $\cdot$ см $^{-1}$ , при скорости потока 0,5—1 м/сек. Рассмотрено влияние диаметра трубопровода, вязкости и состояния потока на показания прибора и установлены пределы его применения. Аппаратура для измерения содержания взвесей в жидкостях, основанная на сравнении электросопротивлений контролируемой пульпы и жидкости, не содержащей твердых примесей, состоит из датчиков, усилителя и пока-

зывающего прибора с пределами 0—20% и 0—60% содержания твердых в-в. При совместной работе этой аппаратуры с индукционным расходомером применяется дополнительный указатель произведения процента содержания на расход пульпы (указатель расхода твердых в-в).

С. Щедровицкий

39921. Нормализация дроссельных расходомеров. Тиме (Normalizacja przepływomierzy manometrycznych (zwężkowych). Thieme Jerzy), Pomiar, automat., kontrola, 1957, 3, № 7, 273—277 (польск.)

Описывается состояние работ, проводимых в Польше, по нормализации дроссельных органов и дифференциальных манометров. Ю. Скорещкий

39922. Предложения по стандартизации ротаметров. Ройтман Л. М., Стандартизация, 1957, № 6, 66—67

Автор предлагает разработать на каждую категорию ротаметров отдельный стандарт, в основу которого нужно положить нормальный ряд, охватывающий следующие параметры: а) условные диаметры трубопровода от 6 до 200 мм; б) условные давления от 4 до 300 кг/см $^2$ ; в) рабочие т-ры до 300°; г) допустимые погрешности измерения от верхнего предела от  $\pm 1\%$  до  $\pm 4\%$ ; д) нормальный ряд максим. расходов (по воде): от 5 до 300 000 л/час. Отношение максим. расхода к миним. должно быть  $\geq 5:1$ . М. Людмирский

39923. Простые регуляторы температуры. Костецкий (Proste regulatory temperatury. Kostecki Tadeusz), Pomiar, automat., kontrola, 1957, 3, № 7, 264—267 (польск.)

Описываются устройство, принцип действия, рабочие параметры и область применения промышленных дилатометрич., биметаллич. и манометрич. терморегуляторов. Ю. Скорещкий

39924. Термометры и пирометры. Вальтер (Thermometers and pyrometers. Walter Leo), Text. Bull., 1957, 83, № 4, 88—89, 92—94 (англ.)

Приводятся рекомендации по выбору, установке и эксплуатации приборов для измерения т-ры. И. Ихлов

39925. Регулирование температуры во вращающейся печи. Бальдассини (Regolazione di temperatura in un forno rotativo. Baldassini Luciano), Strum. e automaz., 1957, 5, № 8, 353—354 (итал.)

Приведено описание схемы автоматич. регулирования т-ры в противоточных вращающихся печах. Импульс от термопары, которая замеряет т-ру материала, выходящего из печи, воздействует через регулятор на положение клапана в камере смешения горючего газа и воздуха. Импульс от термопары, измеряющей т-ру отходящих газов, воздействует через регулятор на положение задвижки в дымоходе.

И. Смирнова

39926. Улучшение процессов очистки при помощи автоматических анализаторов потоков. Фраде (Better refinery operation with automatic stream analyzers. Fraade D. J.), Oil and Gas J., 1957, 55, № 42, 93—103 (англ.)

Приводятся описания и указываются области применения автоматич. анализаторов: а) масс-спектрометров; б) ИК-анализаторов; в) рефрактометров; г) вискозиметров; д) газовых хроматографов. Масс-спектрометры требуют для своей работы очень малых кол-в анализируемых жидкостей (в виде паров) или газов (0,1 см $^3$ ). Они применяются для анализа следов  $H_2O$  в газовых потоках с чувствительностью  $3 \cdot 10^{-5}$  или следов  $O_2$  и  $N_2$  в чистом  $Ag$  с чувствительностью  $10^{-5}$ , а также в произ-ве  $C_2H_2$  и при сжигании  $H_2S$  в  $SO_2$ . Из ИК-анализаторов наиболее часто применяют непрерывные, бездисперсные с позитивной фильтрацией. Приведена газовая схема газоанализатора, включающая 3 электромагнитных клапана для подачи анализируемого газа, газа для проверки нуля и контрольного газа для проверки шкалы. Управление

этими клапанами производится со спец. контрольной панели. Дифференциальный рефрактометр обладает чувствительностью до  $10^{-5}$  коэф. преломления и применяется для определения воды в спиртах (с чувствительностью 1,3% метанола, 0,04% этанола, 0,03% изопропилового спирта), определения стирола в этилбензоле (с чувствительностью 0,03%), регулирования смещения дивинила и стирола (с чувствительностью 0,1%), регулирования колонн разделения стирола и этилбензола и др. Описан вискозиметр с падающим поршнем с диапазоном измерения от 0,1 до  $10^6$  сантипуаз, применяемый для определения конечной точки полимеризации и для контроля смещения нефтепродуктов. Газовый хроматограф применяется для анализа углеводородов и определения  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $NO$ ,  $NO_2$ ,  $N_2O$ . Автоматич. хроматограф состоит из трех основных элементов: 1) поглотительный колонки (диам. 6—7 мм и длиной до 15 м), термостатированной при  $t$ -ре 50, 100 или  $150^\circ$ . В этом же элементе помещается устройство для отмеривания и подачи измеряемого газа и несущего газа; 2) вторичного регистрирующего прибора; 3) программного реле, определяющего цикличность работы хроматографа и изменяющего шкалу прибора в зависимости от измеряемого компонента. Здесь же имеются органы ручной стандартизации и калибровки прибора.

И. Ихлов

**39927. Применение LiCl-влагомеров в металлургической промышленности.** Лоске (Anwendung des LiCl-Feuchte-Meßgerätes in der Eisenhüttenindustrie. Loske Kh.), Arch. techn. Messen, 1957, № 261, 209—210 (нем.)

Описаны физ.-хим. основы метода, технич. характеристики прибора и результаты его испытаний по определению абс. влажности газов металлургич. произ-в.

М. Людмирский

**39928. Переносный электрический газоанализатор типа ПГФ для определения горючих газов и паров в воздухе.** Гухман Б. С., Матросова Н. С., Хим. пром-сть, 1957, № 8, 489—493

Газоанализатор типа ПГФ, служащий для определения горючих газов и паров в воздухе, разработан в Опытном-конструкторском бюро автоматики МХП в двух модификациях: ПГФ 11-54 и ПГФ 2-ВЗГ. Прибор принадлежит к типу термохим. газоанализаторов, в которых измеряется тепловой эффект каталитич. сгорания анализируемого компонента газовой смеси на нагретой до определенной  $t$ -ры платиновой проволоке, являющейся одним из плеч мостовой схемы. Прибор ПГФ 11-54 выпускается с калибровкой на метан, водород и пары бензина Б-70 и предназначен для работы в взрывоопасных условиях. Габариты прибора  $102 \times 200 \times 104$  мм, вес 2,5 кг. Прибор ПГФ 2-ВЗГ, выпускаемый для работы во взрывоопасных условиях, применяется для анализа метана, коксового газа, паров бензина Б-70, дивинила, этилена, пропана, паров этилового спирта и диэтилового эфира. Габариты прибора  $230 \times 115 \times 137$  мм, вес 5,6 кг. Газоанализатор работает в интервале  $t$ -р окружающей среды от  $-20$  до  $35^\circ$  и может применяться в лабор., производственных и полевых условиях. Приводится подробное описание принципа действия прибора и конструкции, а также расчетные и эксперим. данные, основные технич. характеристики, электрич. схема и методика проведения анализа. Дается таблица пределов измеряемых конц-ий и погрешность прибора для некоторых из названных горючих газов и паров.

М. Людмирский

**39929. Экспериментальное определение частотных характеристик элементов схемы автоматического регулирования давления.** Лернер В. С., Приборостроение, 1957, № 9, 1—3

Приводятся результаты эксперим. определения

частотных характеристик участка регулирования, состоящего из датчика малых давлений, прибора с реостатным датчиком ЭМД-120, издромного регулятора ИР-130, исполнительного механизма ИМ-2/2,5.

Б. Вольтер

**39930. Методика построения частотных характеристик теплообменников графическим способом.** Александрова Н. Д., Теплоэнергетика, 1958, № 1, 70—74, 2 (рез. англ.)

Для расчета настроек систем автоматич. регулирования необходимо располагать обычными и расширенными амплитудно-фазовыми характеристиками (АФХ) объекта регулирования. Излагается графич. метод построения АФХ для частного случая — теплообменника с однофазным теплоносителем — по его передаточной функции.

Б. Вольтер

**39931. Система автоматической обработки данных резервуарного хозяйства.** Гимпел (A tank farm data reduction system. Gimpel D. J.), IRE Trans. Industr. Electronics, 1957, March, 94—100 (англ.)

Система разработана и сконструирована компаниями Armour Research Foundation и Panellit. В каждом из 80 резервуаров автоматически измеряется уровень жидкости, который затем преобразуется в цифровой код. Посредством нескольких термометров сопротивления измеряется  $t$ -ра в определенных точках каждого резервуара. Сопротивление термометров также преобразуется в цифровую форму. Получая сигналы  $t$ -ры и типа жидкости в резервуаре, система вычисляет температурный коэф. коррекции, на который затем умножает объем жидкости, содержащейся в данном резервуаре. Скорректированный объем преобразуется в удобную для автоматич. цифровой регистрации форму и служит основой для расчетных операций с потребителями. Общая емкость запоминающего устройства (на магнитной ленте) составляет 433 000 пятизначных десятичных чисел.

Б. Вольтер

**39932. Применение системы цифровой регистрации параметров для испытания котлов.** Бейл, Джонс, Гофман, Хейдж (The application of automatic digital — data — collecting to boiler testing. Bail J. H., Jones C. E., Hoffman H. T., Hage W. T.), Mech. Engng, 1957, 79, № 11, 1016—1021 (англ.)

Сообщается о применении при испытаниях парового котла на электростанции близ Питсбурга системы цифровой регистрации (DATAK). Система позволяет в течение 100 сек. регистрировать 149 различных параметров, имеется возможность передачи результатов измерения на значительное расстояние. При испытаниях результаты передавались в Нью-Йорк, где вводились в вычислительную машину и через час обработанные результаты возвращались на объект испытания. Система имеет несколько обтекающих устройств, собранных на шаговых искателях. Приводятся некоторые технич. данные устройства и результаты проведенных испытаний.

Б. Вольтер

**39933. Полупроводники и их применение в автоматике.** Коломиец Б. Т., Сессия АН СССР по научн. пробл. автоматиз. произ-ва, 1956. Т. 3. М., АН СССР, 1957, 36—55. Дискус., 55—58

Дается обзор состояния и перспектив развития н.-и. работ и использования полупроводниковых приборов в автоматике и телемеханике. Рассмотрены конструкции и основные технич. характеристики различных фотоэлектрич. приборов, термосопротивлений, варисторов и методы их использования для автоматич. контроля и регулирования. Отмечается, что широкое применение в автоматич. устройствах найдет прибор, основанный на использовании нового явления — модуляции током светового потока. Так, пропуская сквозь германиевую пластинку модулированный ток, можно модулировать им пучок ИК-лучей.

М. Людмирский



**39934. Применение полупроводниковых модуляторов.**— (Les applications de l'onduleur à transistors «Thomson-Houston».—), Mesures et contrôle industr., 1957, 22, № 242, 567—568 (франц.; рез. англ.)

Модуляторные схемы (МС) с применением полупроводниковых триодов преобразуют постоянный ток в переменный с одновременным усилением его до 400 раз. МС пригодны для усиления термо-э.д.с. термопар, позволяя измерять т-ру милливольтметром переменного тока. При применении тонких термопар (0,05 мм) можно осциллографировать изменения т-ры или измерять, почти одновременно, т-ру в 100 точках. МС применимы для систем передачи угла до 300°. В этом случае применяют две МС для усиления сигнала ошибки. Одна МС усиливает сигнал ошибки в одну сторону, а другая — в другую. Для стабилизации применяют тахо динамо. При применении задающего и исполнительного потенциометров сопротивлением в 1000—2000 ом получают разрешающую способность системы 1/1000, что при напряжении питания в 10 в дает на выходе МС сигнал переменного тока напряжением 4 в от миним. рассогласования системы. Добавление одного каскада усиления позволяет приводить в действие обмотки возбуждения мотора в 10—20 вт. В сочетании с Se-фотодиодом можно получать на выходе МС до 1,5 в на 1 лк. МС могут применяться для измерения давления, расхода, скорости, излучения и т. д.

И. Ихлов

**39935. К вопросу об автоматизации ректификационных установок непрерывного действия.** Кантунниари, Рышкэ, Бадя (Considerații asupra automatizării instalațiilor de rectificare continuă. Cantuniarilor I., Rîșcă M., Badea L.), Rev. chim., 1957, 8, № 8, 528—534 (рум.; рез. русск., франц., нем., англ.)

Описаны различные схемы автоматизации ректификационных установок; приведен перечень применяемого оборудования.

З. Хаимский

**39936. Схема автоматизации производства высоковольтных изоляторов типа «П». Августиник А. И., Логинов В. М., Зимин В. Н., Дубровицкая Т. Н., Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, 1957, вып. 43, 136—156**

Предлагается вариант схемы автоматизации, охватывающей произ-во штыревых изоляторов от склада сырья до сортировки изоляторов после обжига, с ориентировочной производительностью автоматич. нити в 100 000 шт. изоляторов в смену.

М. Людмирский

**39937. Автоматизация напорных фильтров для обработки воды на электростанциях.** Гурвич С. М., Семенов В. С., Теплоэнергетика, 1958, № 1, 65—70

Дано описание разработанной МО ЦКТИ и внедренной на ГРЭС-19 Мосэнерго системы автоматизации ионитных и осветлительных фильтров, сущность которой заключается в следующем: группа фильтров (3—4 шт. и более) обслуживается единым автоматич. устройством, подключаемым по мере надобности к любому фильтру данной группы, нуждающемуся в проведении операций по его регенерации. Остальные фильтры в этот период находятся в рабочем состоянии. Единое автоматич. устройство состоит из 3 блоков: взрыхления и отмычки, приготовления и подачи регенерационного р-ра, управления и сигнализации. Для осветлительных фильтров блок приготовления и подачи регенерационного р-ра не предусмотрен. Такая система, учитывая относительно редкую повторяемость регенерационных циклов (раз в сутки), предусматривает многократное использование автоматич. приборов и устройств, что является основной ее отличительной особенностью и преимуществом перед другими системами, в которых автоматикой оснащают

ся каждый фильтр в отдельности. Рассматривается конструкция и принцип действия гидропривода к задвижкам диам. 50÷250 мм и ручного распределительного крана. Указываются факторы, определяющие экономич. эффект рассмотренной схемы.

М. Людмирский

**39938. Регулирующие устройства атомных реакторов.** Ясима, Кэмикару эндзиниярингу, Chem. Engng, 1957, 2, № 2, 119—123 (японск.)

**39939 П. Манометр. Уйбер (Pressure gage. Weber Harold) [Celanese Corp. of America]. Пат. США 2748602, 5.06.56**

Для измерения давления жидкостей, склонных к изменению своих характеристик, образованию гелей или затвердеванию, предлагается связать манометр Бурдона с точкой отбора импульса через систему поршней, соединенных штоком. Для этой цели 1-й поршень помещается так, что он входит в трубопровод с измеряемой жидкостью заподлицо. Уплотнение поршня выполняется так, чтобы обеспечить миним. трение. 2-й поршень устроен аналогично 1-му и давит на жидкость, заполняющую полость манометра. Между обоими поршнями находится шток, через который передается усилие от давления. Механич. связь всех элементов осуществляется наружным чехлом в виде трубки.

И. Ихлов

**39940 П. Плотномер. Пул (Densimeter. Poole Foster M.) [Carl Casey]. Пат. США 2754676, 17.07.56**

Патентуется конструкция вибрационного плотнмера. Электромагнитный вибратор вызывает вибрацию сосуда, через который протекает контролируемая жидкость. Амплитуда вибрации, измеряемая вибродатчиком, зависит от массы сосуда, следовательно, от плотности протекающей через него жидкости.

Г. Людмирская

**39941 П. Регулирование расхода жидкости. Ханкисон (Measured flow control of liquid. Hankison Paul M.) [Hankison Corp.]. Пат. США 2755245, 17.07.56**

Предложена конструкция регулятора постоянства расхода жидкости, вытекающей из периодически заполняемых резервуаров.

Б. Суми

**39942 П. Прибор для анализа газа и регулирования горения. Салливан (Gas analysis and combustion control apparatus. Sullivan Alan P.) [Bailey Meter Co.]. Пат. США 2762568, 11.09.56**

Предлагаемые газоанализаторы для анализа  $O_2$  и остатков горючих в газе основаны на термохим. принципе со сжиганием на каталитич. активной Pt-нити. При этом для анализа  $O_2$  в газ добавляется определенное кол-во  $H_2$ , а для анализа горючих — воздух. Газоанализаторы снабжены электромагнитными клапанами для дистанционного переключения подачи газа в прибор, для контроля нулевой точки шкалы и чувствительности.

И. Ихлов

**39943 П. Электрический прибор для исследования газа и пара. Гринайас, Джейкобс (Electrical apparatus for gas and vapor testing. Greanias Evon C., Jacobs Robert B.) [Standard Oil Co.]. Пат. США 2753247, 3.07.56**

Предлагается термохим. анализатор (А) для определения т-ры вспышки углеводородов. А основан на сжигании исследуемого пара на каталитич. активной Pt-нити с применением для измерения мостиковой схемы. А отличается конструкцией чувствительных элементов, предназначенных для погружения в обычные стеклянные бутылки с исследуемыми углеводородами. Чувствительные элементы выполнены в виде прямой Pt-нити, натянутой между 2 плоскими иррижниками (из нержавеющей стали), и защищенной от механич. повреждений клеткой из металлич. стер-

женьков, соединенных кольцом. А калибруется при помощи  $C_{10}H_{22}$ . И. Ихлов  
 39944 П. Резонаторный блок газоанализатора. Рессуэйлер, Уэллер (Gas analyzer resonator block. Rassweiler Gerald M., Weller Edward F., Jr) [General Motors Corp.]. Пат. США 2775885, 1.01.57

Предлагается конструкция блока резонатора для акустич. газоанализатора. В блоке предусмотрен теплообменник для выравнивания т-р исследуемого газа и блока. Объемы цилиндрич. камер входа и выхода газа регулируются раздельно перемещением поршней так, чтобы получить резонаторы типа Гельмгольца, настроенные на заданную частоту. Блок термостатирован. И. Ихлов

39945 П. Сигнальное устройство. Джеймс (Signaling device. James Lawrence H.). Пат. США 2774324, 18.12.56

Предлагается устройство для сигнализации падения уровня кипящей жидкости в котлах. Для этой цели внутри котла, на заданном уровне, устанавливается плоский термодатчик, соединенный капилляром с мембраной. При падении уровня и оголения термодатчика происходит резкое охлаждение термодатчика за счет изменения его температурного режима и испарения находящегося на нем остатков жидкости. При этом мембрана перемещается и освобождает защелку, запирающую молоточек сигнального устройства. Под действием заведенной заранее пружины этот молоточек ударяет несколько раз по звонку, давая таким образом звуковой сигнал о чрезмерном понижении уровня жидкости в котле. И. Ихлов

См. также: Весовой расходомер газа 40932. Влагомер для бумаги 41921. Автоматический титрометр для определения перманганатного числа целлюлозы 41868. Измерения величины рН в производстве бумаги 41925. Радиочастотные анализаторы растворов 39469. Автоматизация контроля процессов водоподготовки 40031. Контрольно-измерительные приборы на сернокислотном заводе 40185. Автоматическое регулирование вязкости шлама 40475. Автоматизация мерников диффузионного сока 41233. Автоматическое регулирование уровня массы в осаживателе I ступени 41253. Автоматизация целлюлозно-бумажного производства 41867, 41869, 41920

## КОРРОЗИЯ. ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ

Редактор И. Я. Клинов

39946. Электрохимия и коррозия. Пурбе (Electrochimie et corrosion. Pourbaix M.), Corros. et anti-corros., 1957, 5, № 9, 230—240 (франц.)

Условия электрохим. равновесия металлов и их окислов в водн. р-рах, а также условия коррозии и пассивации могут быть графически представлены в зависимости от рН р-ра и потенциала электрода. Приводятся подобные диаграммы для Fe в присутствии кислорода,  $H_2O_2$ ,  $KMnO_4$ ,  $K_2Cr_2O_7$ ,  $Na_2WO_4$ ,  $Na_2MoO_4$ ,  $Na_2VO_4$ . Графически представлены теоретич. условия катодной защиты железа Mg- и Zn-анодами. Приведены также кривые для условий коррозии Cu, Mg, Zn и Ti. Т. Шалаева

39947. Электрохимические методы исследования коррозионных реакций. Окамото, Нагаяма (Okamoto G., Nagayama S.), Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1957, 25, № 4, 238—248 (японск.)

Обзор. Библ. 22 назв.

М. Мельникова

39948. Электролитическая коррозия свинца в разбавленных растворах NaOH и  $H_2SO_4$ . Тагая, Хори (Tagaya Masayoshi, Hori Masaichi), Нихон киндзюку гаккайси, J. Japan Inst. Metals, 1957, 21, № 9, 558—561 (японск.; рез. англ.)

В щел. р-ре (рН 11,3; 0,008% NaOH) заметная анодная коррозия Pb начинается при потенциале Pb на 160 мВ благороднее, чем естественный потенциал Pb в этом р-ре. В этой точке  $D_a$  2 ма/дм<sup>2</sup>. В разб. р-рах  $H_2SO_4$  (рН 1,3 и 2,8) анодная коррозия наступает при потенциале на 100. 2000 мВ благороднее, чем естественный потенциал Pb в этих р-рах, учитывая слой  $PbSO_4$ .  $D_a \leq 10$  ма/дм<sup>2</sup>. На поверхности анода образуется слой  $PbO_2$  и анодная коррозия уменьшается, вследствие выделения  $O_2$  при  $D_a$  20—80 ма/дм<sup>2</sup>. Для катодной защиты Pb в этих р-рах NaOH и  $H_2SO_4$  оптимальный потенциал электрода составляет — 200 мВ, а  $D_a$  2—6 ма/дм<sup>2</sup>. М. Мельникова

39949. Дискуссия по статье: Эванс «Электрохимическая коррозия в растворах, близких к нейтральным». Пол (Electrochemical corrosion in nearly neutral liquids. By U. R. Evans. Discussion. Paul G. T.), J. Electrochem. Soc., 1956, 103, № 12, 703 (англ.)

Р РЖХим, 1956, 73699.

39950. Металлы и сплавы, стойкие к кислотам при высоких температурах. Паевич (Metali i legure otporne prema kiselinama na visokim temperaturama. Pačević M.), Zašt. mater., 1957, 5, № 7, 243—247 (серб.-хорв.; рез. англ.)

Рассматриваются вопросы коррозионной стойкости окисных пленок на металлах и влияния легирующих элементов на образование этих пленок на поверхности стали. Дается описание поведения защитных пленок при высоких т-рах и в атмосфере агрессивных газов, таких как  $SO_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$ , а также рассматривается влияние С. Приводятся данные по стойкости различных сталей в кипящих р-рах  $H_2SO_4$  и  $CH_3COOH$ . В. Лукинская

39951. Испытание образцов на газовую коррозию под напряжением. Львовский М. Я., Москаленко Г. Е., Заводск. лаборатория, 1957, 23, № 11, 1374—1376

Испытания образцов сплава ЭИ435 с переменным сечением на газовую коррозию (ГК) под напряжением, проведенные при 1000—1200°, показали, что с повышением величины напряжений глубина проникновения окислов в сплав увеличивается. Ускоренное окисление (УО) на образцах начиналось при напряжениях  $> 0,5$  кг/мм<sup>2</sup>. Отмечается, что УО происходит лишь при весьма значительном удлинении. Делается предположение, что ускорение ГК при деформации связано с разрушением малоэластичной защитной пленки окислов. Указывается, что следует пересмотреть методику определения жаропрочности при весьма высоких т-рах и оценивать способность противостоять длительному действию напряжений не по длительной прочности, а по ползучести на базе деформации, не вызывающей УО и допустимой по конструктивным соображениям. М. Кристаль

39952. Коррозия под напряжением алюминиевых сплавов (с учетом данных для других не железных сплавов). Фоскюлер (Die Spannungskorrosion der Aluminium-Knetlegierungen (unter Einbeziehung von Untersuchungen an anderen Nichteisenmetall-Legierungen). Voßkübler H.), Werkstoffe und Korrosion, 1957, 8, № 8-9, 463—480 (нем.)

Рассматриваются вопросы межкристаллитной коррозии (МКК) Al-сплавов, которые в зависимости от природы добавляемого компонента подразделены на «неблагородные» (Al-Mg, Al-Mg-Zn) и «благородные» (Al-Cu-Mg). Рассмотрено влияние конц-ии твердого



р-ра (ТР), механич. деформаций, микроструктуры, природы коррозионной среды, условий термообработки и др., которые способствуют образованию ТР с Al и легирующими металлами (Cu, Zn, Ag) или же дают с Al двойные сплавы (Cr, Mn). Приведены результаты измерений потенциалов отдельных структурных составляющих Al-сплавов обоих типов. На этом основании развита теория электрохим. теории МК, которую автор считает результатом работы коррозионных пар граница — зерно. Возникновение таких пар не ограничивается одними только гетерофазными Al-сплавами, но и охватывает гомог. ТР или даже чистые металлы (Pb, Al), способные подвергаться МК после определенного режима термообработки.

А. Шаталов  
39953. Коррозионное растрескивание под напряжением аустенитной пержавающей стали в процессе перегонки нефти. Часть II. Сталь, закаленная, наклепанная и выдержанная при очень низких температурах. Хайнс, Хор (The stress-corrosion cracking of austenitic stainless steels. Part II.— Fully softened, strain-hardened, and refrigerated material. Hines J. G., Hoar T. P.), J. Iron and Steel Inst., 1956, 184, № 2, 166—172 (англ.)

Отмечено коррозионное растрескивание (КР) закаленных Cr-Ni-сталей типа 18-8, подвергавшихся одновременному действию растягивающих напряжений и 42%-ного водн. р-ра  $MgCl_2$  при 154°; такое же КР наблюдалось у этих сталей в состоянии поставки (закалка и небольшая нагартовка). Только у некоторых сталей с феррито-аустенитной структурой, в которых в состоянии поставки КР наблюдалось даже без извне приложенного напряжения, после закалки КР отмечалось под напряжением, равным  $\geq \frac{2}{3} \sigma_{s(0.1)}$ . Наклеп, а также выдержка закаленных сталей типа 18-8 при -184°, приводит к снижению времени до разрушения при любом приложенном напряжении. Образующийся квазимартенсит, по-видимому, создает особенно активные участки поверхности, из которых начинается процесс образования трещин, но он не играет существенного значения в развитии трещин. Часть I см. РЖХим, 1957, 6861.

И. Левин  
39954. Коррозионная усталость. Уивер (Corrosion fatigue Weaver T. D.), Chemistry and Industry, 1957, № 36, 1190—1194 (англ.)

Обзорная лекция по вопросам коррозионной усталости (КУ) различных материалов, влияния надрезов, различных факторов на КУ, механизма КУ, защиты поверхности металла от коррозии как метод борьбы против КУ. Описаны также методы испытания на КУ.

И. Левин  
39955. Межкристаллитная коррозия алюминия в перегретом паре. Грут, Вильсон (Intergranular corrosion of aluminum in superheated steam. Groot Cornelius, Wilson R. E.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 8, 1251—1254 (англ.)

Исследование условий, вызывающих межкристаллитную коррозию (МК) Al в воде или паре в зависимости от давления и т-ры, показало, что в Al марки 1100 МК может иметь место в перегретом паре даже при давл. 3 атм. С повышением давления и т-ры процесс МК сильно ускоряется. Различные партии Al 1100 обладают различной стойкостью против МК. Это различие вызывается разным содержанием Fe в Al. Сплав M-388 состава (в %): Ni 0,9—1,3, Fe 0,45—0,70, Si  $\leq 0,17$ , Cu  $\leq 0,15$ , Li 0,008, Cd  $\leq 0,003$ , B  $\leq 0,001$  более стоек против МК, чем Al 1100. Стойкость Al против МК можно повысить, увеличив в нем содержание Fe. Сплав M-387 более стоек, чем Al 1100 с повышенным содержанием Fe.

И. Левин  
39956. Стойкость аустенитных хромомарганцевых сталей с низким содержанием углерода против межкристаллитной коррозии. Биндер, Томпсон, Бишоп (Intergranular corrosion resistance of low-carbon austenitic chromium-manganese-nickel steels. Binder W. O., Thompson J., Bishop C. R.), Proc. Amer. Soc. Test. Mater., 1956 (1957), 56, 903—920. Discuss. 920—922 (англ.)

Исследована стойкость 72 марок аустенитных Cr-Mn-Ni-сталей с низким содержанием C состава (в %): Cr 18, Mn 7—11, Ni 4—10, N 0,22, C 0,015—0,045 против межкристаллитной коррозии (МК) после выдержки при 650° в течение 1, 6 и 24 час., при 550°—100° час., при 400°—8 недель и при 300°—16 недель. Стойкость определялась в кипящей 65%-ной  $HNO_3$ , в кипящем р-ре  $CuSO_4 + H_2SO_4$  и при 70° в р-ре, содержащем 3% HF и 10%  $HNO_3$ . С увеличением общего содержания Mn + Ni выше 14% максимум. Содержание C, при котором не наблюдается МК, уменьшается. В сталях, содержащих до 0,05% C и 14% (Mn + Ni), в течение одного часа обработка при 650° не вызывает склонности к МК. Чтобы склонность к МК в стали с этим содержанием Mn + Ni не имела места в результате 24-часовой обработки при 650°, содержание C в ней не должно превышать 0,02—0,025%. При увеличении содержания Mn + Ni до 18% требуется соответствующее снижение содержания C до 0,035 и 0,02%.

И. Левин  
39957. Влияние водорода на свойства металлов. Перлмуттер, Додж (Effects of hydrogen on properties of metals. Perlmutter D. D., Dodge B. F.), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 5, 885—893 (англ.)

Изучено взаимодействие большого числа металлов и сплавов с  $H_2$  при высоком давлении и различных т-рах, в частности рассматривается водородная хрупкость и кол-во включенного в металл  $H_2$ . Приводятся результаты измерения пластичности ряда металлов и сплавов (в кол-ве  $> 50$ ), наводороженных при различных давлениях и т-рах (525—4200  $kg/cm^2$  и от комнатной т-ры до 500°), и описаны результаты определения кол-ва диффундированного при высоком давлении в металл  $H_2$ . Сопоставление хрупкости и кол-ва поглощенного  $H_2$  показало, что, как правило, с увеличением поглощаемости газа хрупкость металла возрастает. Полученные результаты рассматриваются в свете теории диффузии.

З. Соловьева  
39958. Зола предупреждает коррозию труб. Томпсон (Fly ash prevents pipe corrosion. Thompson W. C.), Electr. World, 1957, 147, № 15, 84 (англ.)

Испытания, проведенные одной американской компанией, показали, что засыпка труб золой (З), получаемой при сжигании мелкого угля, предупреждает их коррозию. З позволяет обеспечить сохранность труб в почве путем создания высоких значений pH у поверхности металла. Длительность испытаний была 21 месяц, после чего труба, засыпанная З, не имела питтинга, в то время как контрольная была подвержена глубокому питтингу. Анализ З показал, что влажность ее была 0,15%, п.п.п. 1,18%,  $SO_3$  1,65%, pH 11,8, тонина на сите 400 меш 84,0%, а при 200 меш 94,1%.

В. Прутула  
39959. Борьба с коррозией. Карлсон (How Blackstone beat corrosion. Carlson Russell L.), Metal Prod. Manufact., 1957, 14, № 5, 56—57 (англ.)

Рассмотрены вопросы предотвращения коррозии водоотводящего кожуха автоматич. стиральных машин, которая легко возникает при применении синтетич. дегергентов. Применение в качестве защитного материала пластизола полностью решило проблему защиты от коррозии стиральных машин без каких-либо дополнительных затрат. Приводится метод подготовки поверхности и нанесения пластизола.

В. Лукинская  
39960. Защита от коррозии производственных парокотельных установок. Малисе (La protection con-

tre la corrosion des installations industrielles de production et d'utilisation de vapeur. Malicet R.), Corros. et anticorros., 1957, 5, № 6, 174—184 (франц.). Описаны и иллюстрированы фотоснимками важнейшие виды коррозионных разрушений и способы борьбы с ними для каждого из основных элементов оборудования парокотельных установок. Характер коррозии (K) трубопроводов, подводящих воду, зависит от содержания в ней  $O_2$  и жесткости. Разрушения от K могут носить более или менее локализованный характер, а коррозионные продукты — сочетаться с отложениями солей жесткости. Под грибообразными формированиями солей находятся коррозионные язвы, некоторые из них насквозь перфорируют стенки труб. Сквозные разрушения наблюдаются в случае применения полностью умягченной воды при недостаточном высоком pH и неполном обескислороживании. Характер K труб экономайзеров существенным образом зависит от геометрич. положения участков внутренней поверхности труб. Наиболее сильная K протекает за счет формирования  $Fe_3O_4$  под действием образовавшегося в экономайзере водяного пара. В горизонтальных трубчатых экономайзерах сильнее всего разрушается металл в области верхней образующей, в вертикальных — верхних участках труб. Пароперегреватели не подвергаются сильным коррозионным разрушениям. В местах имеющихся разбеданий наблюдаются осадки черного порошка  $Fe_3O_4$ ; разбедания локализируются обычно вблизи точек с наивысшей т-рой. При потреблении пара установки корродируют в результате проскоков  $O_2$  и наличия примеси  $CO_2$  в водяном паре.

А. Шрейдер

**39961. Защита металлов от коррозии в авиационной промышленности.** Андерс (Korrosion und Metallschutz in der Flugzeugindustrie. Anders Heinz), Beiztechnik, 1957, 6, № 11, 132—133 (нем.).

Описаны способы защиты Al-сплавов путем оксидирования и плакирования. Приведены режимы оксидирования в р-рах 3%-ной  $CrO_3$  с  $< 0,20$  г/л NaCl; в 2%-ной  $H_2SO_4$ , 5%-ном р-ре  $Na_2CO_3$ , содержащем 1,5%  $Na_2Cr_2O_7$ .

М. Кристаль

**39962. Предотвращение коррозии, вызванной рассолами.** Маренж (La prévention des corrosions par les saumures. Maringe A.), Rev. prat. froid, 1957, 12, № 138, 41—44 (франц.).

Описан ряд характерных примеров коррозии стальных емкостей, насосов и трубопроводов холодильных систем на ряде пивоваренных заводов, работающих на холодильном рассоле  $CaCl_2$ . Указываются причины, вызывающие преждевременное их разрушение: наличие растворенного воздуха в рассоле, блуждающие токи, а также загрязнение рассола  $NH_4Cl$ . В последнем случае на стенках трубопроводов наблюдалось образование белых осадков (сталактитов), состоящих на 95% из  $CaCO_3$ , образование которых объясняется тем, что под влиянием блуждающих токов происходит электролиз  $CaCl_2$  с образованием свободных ионов  $Cl^-$  на аноде и  $Ca^{2+}$  на катоде. Ионы  $Cl^-$ , взаимодействуя с водой, образуют  $HCl$  и  $ClOH$  —  $2Cl + H - OH \rightarrow HCl + ClOH$ ,  $HCl$  взаимодействует с  $NH_4OH$  из рассола с образованием  $NH_4Cl$ . Ионы  $Ca^{2+}$  взаимодействуют с  $H_2O$  с образованием  $H_2$  и  $Ca(OH)_2$ . Благодаря наличию  $CO_2$ , попадающего в рассол из воздуха,  $Ca(OH)_2$  образует  $CaCO_3$ , который вследствие низкой растворимости выпадает в осадок.

Я. Матлис

**39963. Коррозионная стойкость металлов для деталей гидротурбин.** Тимебулатов М. Г., Металловедение и обработка металлов, 1957, № 10, 12—18

Исследовалась коррозионная стойкость (КС) металлов, применяемых для изготовления лопастей и других деталей гидротурбин, работающих в проточной водопроводной воде. Испытаниям подвергались: сталь

18ДГСЛ (I) после различной термич. обработки, I с добавками Ni и P, сталь 20ГСЛ (II), сталь 20Х13НЛ (III), высокопрочный чугун с шаровидным графитом (IV) и его сварные соединения. Линейная скорость движения образцов в водопроводной воде составляла  $\sim 32$  м/мин. Кроме испытаний в водопроводной воде, производились испытания сварных швов чугуна и образцов из Ст. 3 во влажной камере с добавкой  $SO_2$ . При испытанных вариантах термич. обработки, КС I в проточной воде практически одинакова. Из соображений механич. прочности и кавитационно-коррозионной стойкости для I рекомендуется следующий режим термич. обработки: отжиг  $900^\circ$ , нормализация  $900-930^\circ$  с охлаждением на воздухе и отпуск при  $580-600^\circ$ . СК I и I с добавками Ni (до 1,6%) или P (до 0,13%) практически одинакова и составляет  $0,12-0,15$  мм/год. Испытанные материалы в порядке уменьшения КС располагаются следующим образом: III, I, II, IV. КС III значительно выше КС остальных материалов и оценивается по ГОСТ 5272-50 как весьма стойкая. Неоднородность структуры промышленной отливки из III оказывает существенное влияние на КС этого материала. В проточной воде IV корродирует на 40—50% больше, чем I и II. При сравнительных испытаниях в агрессивной атмосфере выявлена большая интенсивность коррозии IV по сравнению с Ст. 3. Наличие сварного шва, близкого по составу и структуре к основному металлу, не вызывает понижения КС IV в проточной воде и агрессивной атмосфере.

А. Тумовский

**39964. Применение сплавов меди снижает коррозию трубок конденсаторов морских судов.** Булов (How copper base alloys have reduced condenser-tube corrosion in marine service. Bulow C. L.), Marine Engng, 1955, 60, № 9, 59—67 (англ.).

Рассматриваются основные виды коррозии трубок (коррозионное растрескивание Cu-сплавов, межкристаллитная коррозия, обесцинкование латунных сплавов). Приводятся данные по коррозионной стойкости трубок из сплавов Cu.

М. Мельникова

**39965. Борьба с коррозией при очистке нефти.** Пегорини, Аванци (La lotta contro la corrosione nelle raffinerie di petrolio. Pegorini Aldo, Avanzi Mario), Riv. ingegneria, 1956, 6, № 6, 677—686 (итал.).

Отмечается, что коррозия оборудования для очистки и переработки нефти происходит под воздействием  $H_2S$  и других сернистых соединений. Способы защиты от коррозии: широкое использование легированной стали и Cu-Ni-сплавов, применение катодной поляризации, хим. обработки с помощью р-рителей и нейтрализующих добавок ( $NaOH$ ,  $NH_4OH$ ). Приведены таблицы, характеризующие коррозионную стойкость различных металлов, используемых для произ-ва нефтеперерабатывающего оборудования.

А. П.

**39966. Коррозионная стойкость ковкого чугуна в морской воде при эксплуатации нефтеналивных судов.**

Пари, Брюньер (The corrosion resistance of ductile iron in sea water and petroleum tanker services. Paris Michel, Bruniere B. de la), Corrosion, 1957, 13, № 5, 22—26 (англ.).

Результаты лабор. исследований коррозионной стойкости серого и ковкого чугуна и углеродистой стали в натуральной и синтетич. морской воде, дистил. воде, р-рах, содержащих (в %):  $H_2SO_4$  0,5, 5, 10, 33;  $HCl$  50 об.%,  $HNO_3$  30,  $CH_3COOH$  30, при 20 и  $100^\circ$ , а также данные по эксплуатации труб из серого и ковкого чугуна для нефтеналивных судов Франции, Испании, Италии, Ливана показали, что коррозионная стойкость ковкого чугуна во всех исследованных средах не уступает стойкости серого чугуна. Для танкеров, перевозящих сырую нефть с Ближнего Востока, наиболее цер-



спективным представляется применение труб из низколегированного ковкого чугуна с 1,5% Ni.

А. Шрейдер

### 39967. Коррозия металлических решетчатых мачт. Макаров Е. В., Хим. пром-сть, 1957, № 6, 375—376

На одном из хим. з-дов после 17 лет эксплуатации были демонтированы грозозащитные решетчатые мачты (М), которые были изготовлены из равнобокого уголка и имели вид 4-угольных пирамид с малым уклоном граней вверх. Общая высота их 32 м. В течение всего срока службы М находились в зоне факелов рассеяния агрессивных газов (окислы N, SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S). При обследовании выяснилось, что наибольшим разрушениям подвергалась верхняя часть М и, в особенности, пострадали от коррозии горизонтальные элементы, вертикальные — меньше. В среднем разрушение вертикальных элементов составляло 51, наклонных 67 и горизонтальных 90%. Общие средние потери металла на коррозию по всей М достигают 70% или 4% в год. Приведены рекомендации по целесообразности строительства металлич. и деревянных конструкций, а также выбор соответствующей антикоррозионной окраски.

Р. Салем

### 39968. Коррозия топок котла. Хилл (Corrosion in boiler fireboxes. Hill P. H.), Plumber and J. Heat, 1957, 79, № 941, 51 (англ.)

Отмечается, что коррозия топок котла имеет место в период его простоя в летнее время. Сера, зола и клинкер, соприкасаясь с влагой воздуха, образуют H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, которая и вызывает коррозию колосников, поддувала и др. Подобным же образом, конденсация паров также образует H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и дымоходы корродируют. Существующие методы борьбы с коррозией, состоящие в снижении конденсации влаги на внутренней поверхности, обрызгивание слабым р-ром извести или окраска внутренней поверхности Al-краской, только до некоторой степени снижают опасность коррозии. Новым достижением в этой области является применение «Corrotex» — белого, медленно возгорающегося порошка, пары которого обладают тормозящими коррозию свойствами. При помещении «Corrotex» в котел пары его полностью заполняют воздушное пространство и обеспечивают высокую степень защиты. Проведенные опыты показали, что пары «Corrotex» осуществляют эффективную защиту от коррозии мягкой стали, чугуна, Al и стали, плакированной хромом. Эта защита эффективна также во влажном, загрязненном или соленом воздухе. Этот замедлитель коррозии приостанавливает также разрушение стали, подвергшейся ржавлению.

В. Лукинская

### 39969. Металлические конструкционные материалы. Беркхед (Metallic materials of construction. Birkhead M.), Chem. and Process Engng, 1957, 38, № 10, 396—398 (англ.)

Обзор по вопросам наиболее широко применяемых на хим. и других промышленных установках конструкционных металлов и сплавов. Описаны физ.-хим. свойства ряда конструкционных материалов (мягкая сталь, нержавеющая сталь, Al и Al-сплавы, Ni и Ni-сплавы) и стойкость их в коррозионных средах. Отмечается все увеличивающееся применение Ti в качестве конструкционного материала. Рассматриваются способы футеровки оборудования из мягкой стали металлич. и неметаллич. материалами и указывается на широкое применение окисидных смол для покрытия мягкой стали.

В. Лукинская

### 39970. Свинцовые трубы в химической промышленности и строительстве. Шовен (Les conduites en plomb dans l'industrie chimique et le bâtiment. Chauvin J.), Corros. et anticorros., 1957, 5, № 11, 359—361 (франц.)

Указывается, что разнообразное применение Pb в хим. пром-сти и строительстве, в особенности Pb-труб, основано на исключительной коррозионной стойкости этого металла. Трубопроводы для H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> изготавливаются из 99,985%-ного Pb. Примесь Sb очень полезна для труб, подвергающихся воздействию HCl (к-та). Добавка Te увеличивает усталостную прочность Pb. Основные достоинства Pb-труб: долговечность, прочность, свариваемость, отсутствие соединительных муфт, безопасность эксплуатации и др. делают их широко применимыми в канализации, в газовой, хим. пром-сти и т. д. Новые расчеты прочности допускают применение Pb-труб с очень тонкими стенками.

Т. Шалаева

### 39971. Коррозионная стойкость кобальта. Янг (Corrosion resistance of cobalt. Young R. S.), Corros. Technol., 1957, 4, № 11, 396—397, 403 (англ.; реф. франц., нем.)

Изучена коррозионная стойкость 99,5%-ного Co в аммиаке и разб. CH<sub>3</sub>COOH и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на образцах, предварительно нагретых до 300—900° на воздухе и в атмосфере азота и ненагретых. После выдержки в течение 42 суток в 5%-ных р-рах при полном погружении без перемешивания при 25° получены следующие результаты: без нагревания скорость коррозии Ni примерно равна скорости коррозии Co; в аммиаке и нагретые и ненагретые образцы имеют наименьшую скорость коррозии благодаря образованию темной, плотно прилегающей пленки; нагрев на воздухе до 300—500° не изменяет скорости коррозии в CH<sub>3</sub>COOH, а до 700—900° увеличивает ее; нагрев в азоте при всех т-рах увеличивает коррозию в CH<sub>3</sub>COOH; в H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> образцы, нагретые на воздухе до 300—500° и в азоте до 900°, меньше корродируют, чем ненагретые. А все остальные образцы корродируют примерно так же, как и ненагретые.

Т. Шалаева

### 39972. Коррозия меди при контакте с электроизоляцией. Доуль (Corrosion of copper by electrical insulation. Doyle Charles D.), Electr. Manufact., 1957, 59, № 5, 168—170 (англ.)

Предложен способ правильного выбора изоляции для медных проводов. Cu корродирует при взаимодействии с изоляцией, изготовленной из органич. в-в, содержащих связь C-Cl, в присутствии влаги и при повышенной т-ре. Способ испытания состоит в выдерживании в течение недели медного диска известной поверхности и определенного веса в контакте с резиной в атмосфере влажного воздуха при 135 ± 5° и нормальном давлении. Затем образец взвешивается и вычисляется степень коррозии Cu (в %) по ф-ле:  $P_c = (g_0 - g_f)100/g_0 - P_{св}$ , где  $g_0$  и  $g_f$  — начальный и конечный веса Cu в г;  $P_{св}$  — значение при испытании без резины (0,62); или по ф-ле  $K = (g_0 - g_f)1000/2\pi r^2$  в мг/см<sup>2</sup>, где  $r$  — радиус медного диска. Воспроизводимые результаты получаются при условии постоянства т-ры испытания. Так, для поливинилхлорида при постоянстве т-ры ± 2° воспроизводимость составляет ± 7%; при колебании т-ры ± 5° ошибка возрастает до ± 26%. При испытаниях в отсутствие воды коррозия в 2,5 раза меньше; в присутствии влаги возрастает в 19 раз.

Ф. Сабирин

### 39973. Двухслойные металлические антикоррозионные трубы. Гринберг Б. Г., Сб. тр. Всес. заоч. инж.-строит. ин-та, 1957, I, 132—138

Обзор.

Ф. С.

### 39974. Экспериментальное исследование высококачественных паяных соединений. Кюнцлер, Борен (Essais pratiques sur de fines soudures. Künzler H. Bohren H.), Techn. Mitt. PTT, 1956, 34, № 2, 69—91 (франц.; реф. нем.)

Рассматривается коррозионная стойкость Sn-сплавов и швов.

А. Т. А.

39975. Защита от ржавления сооружений в гаванях и верфях. Хебберлинг (Rostschutz an Werft-und Hafenanlagen. Hebbberling Hans), Hansa, 1957, 94, № 42-43, 2175—2176 (нем.)

Краткое изложение и обсуждение основных правил защиты сооружений, указанных в стандарте DIN 53928. М. Кристаль

39976. Применение различных горючих газов для удаления ржавчины или окалины. Виганд, Нит (Die Eignung verschiedener Brenngase für das Entrosten oder Entzundern durch Flammstrahlen. Wiegand H., Nieth F.), Metalloberfläche, 1957, 11, № 4, 129—135 (нем.)

При испытании  $H_2$ , пропана, ацетилена и светильного газа установлено, что наиболее экономичным является применение ацетилена. П. Фрейберг

39977. Подготовка стальной поверхности. Часть II. Бигос (Surface preparation of steel. Part II. Bigos Joseph), Chem. in Canada, 1956, 8, № 6, 66—70 (англ.)

Рассматриваются различные методы очистки поверхности (ОП) в органич. р-рителях, в том числе в эмульсионных и двухфазных р-рах, щел. р-рах, действие поверхностноактивных в-в, ОП в струе пара, обработка поверхности перед окраской в р-рах  $H_2SO_4$  и  $H_3PO_4$ . Обсуждается травление стали в минер. к-тах, последовательная обработка в  $H_2SO_4$  и 2%-ном р-ре  $H_3PO_4$ , содержащей 0,2—0,5%  $Fe_2(PO_4)_3$ . После выгрузки из ванны и сушки на воздухе окрашивают еще не остывшую поверхность стальных изделий. Слой фосфата железа повышает сопротивление коррозии стали. Часть I см. РЖХим, 1956, 76931. Е. Заредкий

39978. Защита железа от ржавления. Шуман (Rost, des Eisens größter Feind. Schumann E.), Fördern und Heben, 1957, 7, № 3, 113—118, 140a, 140b, 141, 142 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Обзор. Рассматриваются способы защиты стальных изделий разными покрытиями, металлизацией, катодной защитой и т. д. Описан ряд материалов, выпускаемых различными американскими и германскими фирмами для защиты стали от коррозии.

М. Кристаль

39979. Сравнение механической обработки и термообработки нержавеющей стали в отношении коррозии в жидких топливах. Карлсон (Quantitative comparison of surface finishes and heat treatment of stainless steel with respect to corrosion by jet fuels. Carlson R. G.), Corrosion, 1957, 13, № 10, 74—78 (англ.)

Изучено влияние механич. и термич. обработок на коррозионные свойства нержавеющей стали в жидком топливе и воде. Образцы подвергались термообработке при 1025° в течение 30 мин. и отпуску в интервале т-р 150—900°. Пассивация и удаление окалины производились в р-ре 50%-ной  $HNO_3$  + 2%  $Na_2Cr_2O_7$  при т-ре  $62 \pm 3^\circ$  в течение 5 мин. Применялось 5 типов обработки поверхности: 1) дробеструйная очистка; 2) хонингование; 3) полировка; 4) шлифовка; 5) обработка карборундом. Шероховатость поверхности определялась профилометром. Испытания в жидком топливе показали, что скорость коррозии возрастает при т-ре отпуска 400—850° и падает при т-ре > 800° с соответствующим ростом твердости, так как при 804° происходит переход от  $\alpha$ - к  $\gamma$ -фазе. Присутствие жидкого топлива на поверхности воды повышает коррозионную стойкость нержавеющей стали. Это объясняется или абсорбцией кислорода, или тем, что жидкое топливо, растворяясь в воде, служит замедлителем коррозии. Коррозионная стойкость уменьшается в следующем порядке в зависимости от степени обработки: шлифованная — полированная — обработанная кар-

борундом — хонингованная — обработанная дробью поверхности.

Ф. Сабиров

39980. Металлизация в строительстве. Наврот (Zastosowanie metalizacji natryskowej w budownictwie. Nawrot Tadeusz), Inż-ia i budown., 1957, 14, № 10, 372 (польск.)

Приводятся данные по подготовке поверхности под металлизацию. Отмечается, что пескоструйная обработка применима только для металлов и стекла и не применима для дерева, цемента, гипса и т. п. материалов. Рекомендуются металлизировать Zn с толщиной покрытия 1,5—2 см. В случае необходимости сохранения декоративного вида металлизированной поверхности покрытия окрашивают или наносят слой эмали. Указывается, что ворота шлюза в Сан-Дени были покрыты Zn в 1922 г. и при их контрольном осмотре в 1952 г. никаких следов разрушения покрытия не отмечено. Для особых случаев металлизуют Al или Sn.

Ф. Сломанская

39981. Развитие техники металлизации распылением. П. Рейнинггер (Weiterentwicklung der Metallspritztechnik. P. Reininger H.), Metalloberfläche, 1956, 10, № 11, 337—343 (нем.)

Обзор по вопросам нанесения покрытий методом напыления за 1952—1955 гг. Отмечено успешное применение металлизации твердыми сплавами такими, как COLMONOY, с последующим их оплавлением. С целью увеличения срока износа изделий сплавом COLMONOY покрывают поршни и штоки насосов, выпускные клапаны и другие детали. Продолжительность службы поршня насоса в соленой воде после покрытия твердым сплавом увеличилась в 8 раз, в HF (к-та) в 6 раз. Указано на широкое применение в некоторых странах для защиты против коррозии в воде комбинированных покрытий из Zn и Al. Приведены данные по применению способа металлизации Al, Ta, Pb, бронзой при защите металлов от коррозии в различных аг. есвивных средах и по применению Al-покрытий для защиты против окалинообразования. Описаны случаи применения стойких к окалинообразованию покрытий, состоящих из Al, Mo, Si, Ni; Si и Cr; Al, Cr, Fe или из Cr,  $SiO_2$  и  $Al_2O_3$ . Описан способ нанесения покрытий из искусств. смол. Указано на применимость способа металлизации при изготовлении литейных форм, для исправления брака и восстановления различных деталей. Начало см. РЖХим, 1957, 56594. М. Кристаль

39982. Опыт защиты конструкционной стали покрытиями, наносимыми методом распыления. П. Риветт (Practical experience of protection by sprayed metal coatings. P. Rivett F. A.), Chemistry and Industry, 1955, № 50, 1612—1615 (англ.)

Доклад, сделанный на конференции Общества химической промышленности. Приводятся общие сведения о подготовке поверхности под покрытие. Сопоставляются способы металлизации проволокой и порошком. Отмечается целесообразность последовательного нанесения Zn и Al при толщине каждого слоя покрытия (П)  $\approx 75 \mu$ . Комбинированное П отличается повышенным сопротивлением коррозии в кислых водах. Для защиты от коррозии в морских условиях рекомендуется применять краски на основе алкидных смол, загущенных цинкхроматным грунтом (ЦХГ). На стальные мосты наносят П Zn толщиной  $\approx 125 \mu$  по грунту из  $Pb_3O_4$ . Положительные результаты были получены при защите моста П Zn, ЦХГ и отделочным П от действия брызг морской воды. На внутренние поверхности водопроводов после металлизации слоем Zn двойной толщины наносят ЦХГ и битумную эмаль. Бункера для золы котельных установок, охлаждаемые брызгами соленой воды, покрывают двумя слоями Zn и одним слоем Al. Отмечается эффектив-



ность металлизации при помощи автоматич. установок, имеющей 14 пистолетов. Отмечается, что ежегодные расходы по борьбе с коррозией стальных конструкций, незащищенных металлизационными П, составляющие 2% от стоимости конструкций, при нанесении металлизационных и соответствующей окраски снижаются до 0,5%. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 73400.

Е. Заредкий

39983. Покрытие алюмином стальных деталей. Ньютон, Брейд (Production surfacing of aluminized engine valves. Newton J. A., Braid B. D. Paper Amer. Soc. Mech. Engrs, 1956, N SA-35, 13 pp.) (англ.)

Описаны методы алитирования: погружение деталей в расплавленный Al, металлизация, нанесение диффузионного покрытия перед алитированием. Стальные детали очищают и нагревают во флюсе состава (в %): NaCl 40, KCl 40, NaAlF<sub>4</sub> 10, AlF<sub>3</sub> 10 до т-ры 800°. Описаны свойства сплава Al-Fe.

М. Мельникова

39984. Холодное цинкование. Манн (Verzinkung auf kaltem Wege. Mann Herbert A.), Österr. Z. Electrizitätswirtsch., 1957, 10, № 9, 335—337 (нем.)

Изложен механизм катодной защиты железа Zn-покрытием (ЦП). Дана краткая характеристика горячих, гальванич., металлизационных ЦП, а также холодных ЦП, состоящих из 95% порошкообразного или чешуйчатого металлич. Zn и 5% связующего. Приведены данные по скорости коррозии ЦП в сельской, промышленной атмосфере, морской, пресной и дистил. воде, а также в ж.-д. тоннелях.

Я. Матлис

39985. Горячее цинкование. Сато, Киндзоку хэмэн гидзюу гэндзё панфурётто, 1957, № 45, 23—25 (японск.)

39986. Цинковые покрытия обеспечивают защиту от коррозии при наименьших затратах. Хелмс (Zinc coatings complete corrosion protection at lowest over-all cost. Helms F. P.), Oil and Gas J., 1957, 55, № 14, 106, 109 (англ.)

Рассматриваются различные способы нанесения Zn-покрытий (горячий метод, нанесение на поверхность кремнекислого Zn и металлизация). Наиболее приемлемыми с экономич. точки зрения и возможности широкого применения являются метод горячего цинкования и покрытие кремнекислым Zn. Приводятся методы подготовки поверхности перед оцинкованием и обработки оцинкованных поверхностей перед нанесением на них органич. покрытий.

В. Лукинская

39987. Влияние сульфидирования на стойкость инструмента и износостойкость деталей машин. Лифшиц Я. Г., Скворцов Ф. З., Тирацуян А. В., Сельхозмашина, 1957, № 7, 29—30

Изучалось низкотемпературное сульфидирование (НС) трущихся металлич. поверхностей как одно из эффективных средств против задира по улучшению прирабатываемости и повышению износостойкости деталей машин. Установлено, что НС (т-ра ванны до 250°) не только не уступает среднетемпературному (до 560°), но и имеет ряд ценных преимуществ: 1) обеспечивает более простую и стабильную технологию ванны, стабильность процесса сульфидирования, большую длительность работы ванны, безопасность в работе, лучшую по качеству поверхность сульфидированных изделий, сохранение заданных размеров детали и исходной твердости. Приводятся оптим. состав и температурный режим термохим. и электролитич. ванн № 26 для НС, а также результат эксплуатационных испытаний деталей, подвергнутых обработке в этих ваннах.

А. Тумовский

39988. Изучение фосфатных грунтов, непосредственно сцепляющихся с основным металлом. Бурбон,

Мени-де-Полен (Observations sur les primaires à adhérence directe du type phosphatant. Bourbon Régine, Meynis de Paulin Jean Jacques), Corros. et anticorros., 1956, 4, № 3, 90—98 (франц.)

Исследовались свойства фосфатных грунтов (ФГ), которые наносятся на металлы после очистки. В состав изучаемых ФГ входили пигмент (ZnCrO<sub>4</sub>), связующее в-ва (виниловые смолы) и соединения H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (катализаторы). ФГ, помещенные в туманную камеру при 30° противостояли коррозии в течение 6 месяцев; ФГ, нагреваемые во влажной атмосфере до 70—75°, защищали основной металл от ржавления более 1 мес. ФГ, которые после сушки (на свету или в темноте) подвергались нагреву в течение 30 мин. при 120° с последующим охлаждением, не изменили свои механич. свойства в течение месяца, будучи погруженными в водную ванну с т-рой 35°. Установлено, что облучение УФ-лучами улучшает качество ФГ. Введение така в состав ФГ дает аналогичный эффект. ФГ хорошо сцепляется с Mg-соединениями и с Al-сплавами, держащими Mg, однако они обнаруживают слабое сцепление с чистым Al и соединениями Al с Mg. Травление сплавов Mg перед грунтовкой в значительной мере улучшает их сцепление с ФГ.

39989. Обмуровка котлов для варки сульфитной целлюлозы. II. Вестер, Аггерюд (Egenskaper hos inurningsmaterial för sulfittkokare. Del II. Wester Axel, Aggerud Barbro), Svensk papperstidn., 1956, 59, № 3, 80—87 (швед.)

Варочная к-та медленно растворяет Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> кислотупорной футеровки, наружный слой которой обожается SiO<sub>2</sub>, приобретает более высокий коэф. расширения, что и служит причиной для возникновения трещин. При значительной агрессивности к-ты наружный слой керамики, обмуровки заменяют угольный плиткой. Опыт показал, что целочелюстная керамика обладает и значительной кислотостойкостью, это обеспечивается гомог. структурой кирпича и малым содержанием в нем свободного кварца. Замазка на основе Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> имеет хорошее сцепление со сталью и кирпичом, оно меньше у глетоглицериновой и замазок из пластмасс; сцепление со сталью фурановой замазки может быть увеличено до 10—15 кг/см<sup>2</sup> при условии предварительной промазки лаком стальной поверхности. Коэф. расширения фурановой замазки, отвержденной при комнатной т-ре, больше коэф. расширения этой же замазки, отвержденной при нагреве. Набухание замазки с Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> в варочной к-те через 2000 час. составило 1,1%, глетоглицериновой 0,4%. Модуль эластичности обеих замазок приобретает постоянную величину через 1000 час. Для расчета напряжений в футеровочном слое рекомендуется принимать следующие величины: для футеровки по металлич. корпусу (в скобках для второго слоя) модуль эластичности в кг/см<sup>2</sup> кирпича равен 260 000 (210 000), замазки с Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> 70 000 (80 000), глетоглицериновой 40 000 (50 000); набухание (в %): кирпича 0,1 (0,2), замазки с Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> 0,2 (0,2), глетоглицериновой 0,6—0,8 (0,6—0,8). Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 75740.

К. Герцифел

39990. Пластмассы и проблема коррозии. Фулон (Kunststoffe und Korrosionsprobleme. Foulon A.), Schiff und Hafen, 1956, 8, № 6, 533—534 (нем.)

Обзор. Применение пластмасс и лакокрасочных покрытий.

С. Ф.

39991. Новый термоизолирующий коррозионностойкий материал. Вильямс, Блэкуэлл (Isolomant thermique et anticorrosion: un nouveau matériau isolant combinant ces deux propriétés. Williams I. F., Blackwell E. A.), Corros. et anticorros., 1957, № 11, 323—326 (франц.)

Применение подземных трубопроводов для пара и горячих жидкостей связано с проблемой термич. изоляции и защитой от коррозии. В США применен для термоизоляции природный углеводород типа асфальтов — гильсонит. Трубопровод закладывается в измеленную и просеянную смесь различных гильсонитов с т. пл. 105—150, 150—195, 195—270°. Вокруг горячей трубы образуется тонкий слой, пластичный и непроницаемый, вокруг него зона агломерата из частиц гильсонита, содержащая воздух и не пропускающая воду, и сверху — зона порошка гильсонита, устойчивая к давлению слоя воды 30—35 см. 6-летние наблюдения подтверждают исключительную коррозионную стойкость и высокие термоизолирующие свойства гильсонита.

Т. Шалаева  
39992. Метод борьбы с коррозией подземного оборудования скважин на Краснокамском нефтепромысле. Пляков Н. Н., Граф Э. К., Потапов В. П., Новости нефт. техн. Нефтепромысл. дело, 1957, № 9, 26—29

Усиленная коррозия возникла при нагнетании воздуха в карбонатные коллекторы свиты А, в результате чего в попутном газе появилось большое кол-во  $O_2$ . Последний вызвал окисление серосодержащей нефти с примесью  $H_2S$ , которая увеличивала скорость коррозии не только стали, но и хромового покрытия дуплеров. Для борьбы с коррозией был разработан и внедрен на 70 скважинах комплекс мероприятий, включающий в себя очистку от продуктов коррозии обсадных, насоснокомпрессорных труб и забоя скважин скребком спец. конструкции и покрытие труб мазеобразными материалами, устойчивыми в течение 3—6 месяцев. Для покрытия использовались парафиновые отходы с т-рой каплепадения не ниже 20°. Примененные мероприятия на 50 скважинах дали экономию в 18,2 тыс. руб. на скважину в год, увеличили межремонтный период в 1,6 раза, уменьшили в 2 раза число выходов из строя насосов. Затраты времени на выполнение указанных работ составляют в среднем 14 час. на очистку и 6 час. на покрытие. Описанный метод не устраняет полностью коррозии насосов и труб, хотя значительно ее уменьшает. Поэтому полностью не устраняется необходимость введения в скважины пассиваторов. В этих случаях применяется р-р аммиака, повышающий pH сопутствующих вод.

В. Притула  
39993. Защита балластных танков. Ходжсон (Ballast tank protection. Hodgson K. V.), Corros. Prevent. and Control, 1957, 4, № 12, 45—46 (англ.)

Описывается новое покрытие на основе каменноугольного пека, применяемое для защиты от коррозии балластных танкеров. Покрытие, названное «Мафакс», прошло производственные испытания и после года работы дало прекрасные результаты. Толщина одного слоя покрытия составляет 0,15 мм, оно негорюче и неядовито.

В. Притула  
39994. Обработка питательной воды и охлаждающих систем дизельных моторов. Бузе (Pflege des Kühlwassers und der Kühlwasseräume von Dieselmotoren. Buhse K.-H.), Betriebs-Ökonom, 1957, 10, № 11, 518—526 (нем.)

Описываются методы корректировки состава присадок и отмечается благоприятное действие фосфатного стабилизатора. Приводятся общие указания о причинах возникновения кавитационно-эрозионных разрушений и методах предотвращения их. При рассмотрении причин контактной коррозии отмечается эффективность применения протекторов. В случае применения цинковых протекторов (чистота Zn 99,7%) поверхность их должна составить 2% от защищенной поверхности системы. Указывается, что вследствие образования на поверхности Zn-протекто-

ров нерастворимых продуктов коррозии, не только падает эффективность протекторной защиты, но при определенных условиях может иметь место изменение полярности Zn — Fe и повышение скорости коррозии последнего. В последнее время применяют литые аноды из Mg. Рекомендуется применение сплава, содержащего 6% Al и 3% Zn. Приводится схема присоединения Mg-анодов в кожухо-трубчатом теплообменнике. Рассматриваются причины возникновения концентрационных локальных элементов, элементов дифференциальной аэрации, влияние подсоса кислорода воздуха, образование застойных мешков в конструкции и т. п.

Ф. Сломьянская  
39995. Влияние замедлителей коррозии (насыщенных кислот) на коррозию металлов в кислых растворах. Офудзи, Кагаку, 1957, 27, № 2, 89 (японск.)

39996. Современные методы и средства временного предохранения от коррозии. Чарнецкий (Nowoczesne metody i środki czasowego zabezpieczenia sprzętu pancernego przed korozją. Czarniecki Tadeusz), Przegl. wojsk pancernych, 1957, 13, № 5-6, 63—71 (польск.)

Обзор по кратковременной консервации оборудования. Указывается, что для более длительного хранения инструментов эффективным является применение спец. упаковки и летучих замедлителей коррозии. Описываются методы упаковки собранного оборудования в «коконах».

Ф. Сломьянская  
39997. О добавках, защищающих от коррозии. II.

Антикоррозионные свойства малеатового масла для цветных металлов. III. Антикоррозионные свойства моноэфиров и моноаминов двухосновных кислот. Сато, Юси кагаку кёкайси, J. Oil Chemist' Soc., Japan, 1955, 4, № 1, 14—19; № 4, 184—188 (японск.)

Проведены опыты по определению защитных свойств рафинированного турбинного масла с добавками замедлителей: высших алифатич. спиртов, моноэфиров, высших алифатич. аминов и моноамидов двухосновных к-т. Исследовалась коррозия низкоуглеродистой стали (НС) в солевом тумане и коррозия НС, Al, Zn, бронзы и латуни при погружении их в воду. Одновременно были проведены одинаковые опыты с малеинатами бутилолеата. Во время опытов с низкоуглеродистой сталью в солевом тумане исключительно хорошие защитные свойства показали стеариновый спирт и моноэфиры малеиновой и янтарной к-т при конц-ии их  $> 0,1\%$ . Моноэфир фталевой к-ты также показал определенные защитные свойства, но значительно худшие, чем указанных выше соединений. При использовании 3%-ного р-ра NaCl моноэфир янтарной к-ты так же, как и моноэфир фталевой к-ты, показал лишь незначительный защитный эффект. Однако моноэфир малеиновой к-ты при 40° и конц-ии 0,8% предупреждает появление коррозии при испытании свыше 100 час. и даже до 200 с лишним часов. Моноамиды высших к-т и амиды малеиновой к-ты (смесь стеариламида и пальмитиламида в пропорции 65:35) при испытаниях НС в солевом тумане показали почти такие же защитные свойства, что и стеариновый спирт и моноэфир малеиновой к-ты. Исследование коррозии низкоуглеродистой стали, Zn, бронзы, Al и красной латуни в воде показали, что моноэфир и моноамид малеиновой к-ты во всех случаях показали отличные защитные свойства. Указанные замедлители в основном имеют одинаковые тенденции в отношении всех упомянутых металлов. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 34722.

В. Григорьева  
39998. Коррозия рубашек и блоков цилиндров дизелей охлаждающей водой. Брэн (Considérations sur la corrosion des chemises et bâtis de moteurs Diesel par l'eau de refroidissement. Brun Raymond),



J. Soc. ingrs automob., 1957, Num. spéc. du Salon, 53—59 (франц.)

Причинами разрушения рубашек и блоков цилиндров дизелей со стороны воды является эрозия вследствие кавитации пузырьками газа и повреждения поверхностной защитной пленки на металле под действием агрессивных примесей воды. Кроме обработки воды дегазацией и замедлителями коррозии, среди которых наиболее эффективны хромат натрия и смесь бензоата и  $\text{NaNO}_2$ , рекомендуется вводить ряд конструктивных изменений, в частности улучшение креплений, рубашек и увеличение их жесткости как по форме, так и по материалу, уменьшение зазора между поршнем и рубашкой, гомогенизирование чугунов и т. д. Дальнейшая борьба за сохранение рубашек и блоков цилиндров дизелей должна вестись конструкторами.

Т. Шалаева

39999. Тормозящее действие примеси HF на коррозию аустенитных Cr-Ni-сталей в дымящейся  $\text{HNO}_3$ . Лево, Мейсон, Риттенхаус (Inhibiting effect of hydrofluoric acid in fuming nitric acid on corrosion of austenitic chromium-nickel steels. Levoe Clarence E., Mason David M., Rittenhouse John B.), Corrosion, 1957, 13, № 5, 51—58 (англ.)

Исследованию в дымящейся  $\text{HNO}_3$  подвергались образцы из сталей типа 19/9 без добавок и легированных W, Nb, Ta, Ti и Cu, образцы без сварного шва, со сварным швом и сварочные прутки. Часть образцов исследовалась в условиях полного погружения, а часть — в паровой фазе. Установлено, что добавка 0,6 вес. % HF к дымящейся  $\text{HNO}_3$ , содержащей 13 вес. %  $\text{NO}_2$  и 3 вес. %  $\text{H}_2\text{O}$ , обеспечивает существенное повышение коррозионной стойкости как сварных, так и несварных образцов стали типа 19/9 с Nb и без Nb как в закаленном, так и в отпущенном состояниях. Подобное уменьшение скорости коррозии происходит только в том случае, если до начала испытаний металл не подвергался точечной коррозии; в противном случае в  $\text{HNO}_3$  с добавкой HF наблюдается усиление коррозии. При соблюдении вышеуказанного ограничения стали типа 19/9 пригодны для изготовления оборудования, находящегося в контакте с дымящейся  $\text{HNO}_3$  в течение < 1 месяца при  $t$ -рах  $\leq 70^\circ$ . Состав сталей, рекомендуемых для данных сред (в %): 1) DL (AM S 5526) 19—9, C 0,28—0,35, Mn 0,75—1,50, Si 0,30—0,80, P  $\leq 0,040$  (максимум), S  $\leq 0,030$ , Cr 18—21, Ni 8—11, W 1,00—1,75, Nb или Ta 0,25—0,60, Ti 0,10—0,35 и Cu  $\leq 0,50$ ; 2) DX (AM S 5538) 19—9; в этой стали в отличие от вышеприведенного состава содержится Mo 1,25—2,00, нет Nb и Ta, Ti 0,40—0,75.

А. Шрейдер

40000. Консервация проката черных металлов при длительном хранении на открытых площадках. Харламов И. П., Меховщикова Г. Н., Тр. Центр. н.-и. лабор. Гл. упр. гос. материалов. резервов при Сов. Мин. СССР, 1956, вып. 5, 14—24

Изучение различных смесей осевого масла (ОМ) с добавкой неокисленного петролатума и мазутов различных марок на их агрессивное действие, прилипаемость и на способность удерживаться на поверхности металлов при различных  $t$ -рах показало, что смазка, состоящая из ОМ с добавкой 20% петролатума, а также малосернистый, краснокамский и сызранский мазуты при 20—30° способны создавать эффективную защитную пленку. Однако при более высоких  $t$ -рах эти смазки делаются маловязкими и слой их на поверхности металла достигает 5—7  $\mu$ , а у мазутов 9—13  $\mu$ . При низких  $t$ -рах указанные смазки сохраняют эластичные свойства и не отслаиваются. Показано, что ОМ снижает потери от коррозии, но действие его кратковременное. Для сохранения металла

в хорошем состоянии необходимо проводить повторную консервацию ОМ через 30—40 дней. Покрытие ОМ пораженного коррозией металла также резко снижает скорость последующего процесса коррозии. Для улучшения защитных свойств ОМ следует вводить в него 15—20% петролатума.

40001. Принцип работы катодной защиты. Сагалович Л. И., Пром. энергетика, 1957, № 12, 23—25

Основные положения электрохим. методов защиты подземных сооружений. Характеристика прямого и поляризованного дренажа, катодной станции с выпрямителями, анодного заземления, гальванич. анодов и др.

40002. Коррозия и катодная защита. Часть I. Принцип коррозии. Бизли, Олсон (Corrosion and cathodic protection. Part I. What causes corrosion and how is it controlled? Beezley H. V., Olson G. R.), Petrol. Engr, 1957, 29, № 5, D-31—D-34 (англ.)

Основы коррозии и катодной защиты. Схемы измерения потенциалов металла в почве при помощи неполяризуемых электродов и измерения разности потенциалов между двумя конструкциями. Приведены потенциалы различных металлов в одном образце почвы.

40003. Эксплуатация водонапорных резервуаров и катодная защита. Леймон (Water tank maintenance and cathodic protection. Lamon Clarence D.), Water and Sewage Works, 1957, 104, № 9, 406—411 (англ.)

Рассматриваются вопросы защиты от коррозии водонапорных резервуаров.

40004. Характеристики гальванических анодов Al-Zn-сплавов. Сигэно, Тогано (Shigeno Hayata, Togano), Toki koki sikkensé kokoku Repts Govt Chem. Industr. Res. Inst., Tokyo, 1956, № 10, 373—380, XXXVIII (японск.; рез. англ.)

Исследовалось влияние D (0,05—3  $\text{ma}/\text{cm}^2$ ) и составов Zn-Al-анодов (4, 6, 8, 10, 19, 65% Zn) на поведение их в морской воде. Анодный потенциал сплавов, содержащих 4—19% Zn, находится в пределах от —850 до —960 мВ по н.к.э.; анодная поляризация таких сплавов, по-видимому, незначительна. Анодный потенциал сплава с 65% Zn составляет —1000 мВ; его поляризация большая. По кол-ву протекаемого тока аноды из Al-Zn-сплавов, содержащих 4—19% Zn, оказались лучшими, чем Mg или Zn-аноды. Сплав с 65% Zn в этом отношении оказался практически непригодным. Во всех изученных анодах отмечена точечная коррозия; усиления коррозии на границе разных металлич. структур не наблюдалось. Применение Al высокой чистоты почти не влияет на поведение сплавов.

40005. Зависимость между током катодной защиты и блуждающими токами на подземных металлических трубопроводах. Минц, Фельдблюм (Relations entre l'intensité du courant de protection cathodique et l'intensité du courant vagabond circulant dans des conduites métalliques souterraines. Minc Stefan, Feldblum Zbigniew), Corros. et anticorros., 1957, 5, № 11, 308—314 (франц.)

Исследование условий катодной защиты подземных трубопроводов при действии блуждающих токов проводилось на лабор. модельной установке. Выведена Ф-ла, определяющая величину миним. защитного тока катодной защиты в зависимости от величины блуждающих токов и размеров защищаемой конструкции. Ф-ла выведена, исходя из предположений об идеальности характера взаимодействия защитного и блуждающего токов, как в случае одинакового, так и противоположного направления их. Проведенные лабор. работы дали хорошую сходимость эмпирич. и теоретич. величин защитного тока.

40006. Исследование катодной защиты при действии блуждающих токов. I. Катодная защита при вредных условиях влияния блуждающих и защитных токов. Минц, Фельдблюм (Badania nad ochroną katodową przed korozją prądami błądzącymi. I. Warunki ochrony katodowej przy zgodnym kierunku przepływu prądu błądzącego i ochronnego. Minc S., Feldblum Z., Przem. chem., 1957, 13, № 6, 330—332 (польск.; рез. русск., англ.)

При помощи предложенного авторами метода была установлена идентичность характера взаимодействия защитного тока катодной защиты и блуждающего тока на трубопроводе в случае как одинакового, так и противоположного направления их прохождения. Приводится ф-ла, определяющая величину защитного тока катодной защиты в зависимости от величины блуждающего тока и рассматриваемого места удаления от начальной точки на трубопроводе. Следствием полученных результатов является общность характера выведенной ранее авторами зависимости миним. силы тока катодной защиты, предупреждающей коррозию блуждающими токами, от величины блуждающего тока, измеренной в любой точке исследуемого трубопровода в том случае, когда источник блуждающего тока имеет конц. нагрузку.

В. Притула  
40007. Поведение алюминиево-цинковых сплавов в качестве гальванических анодов. Сигэно, Йосино, Босёку гидзю; Corros. Engng, 1957, 6, № 5, 281—284 (японск.; рез. англ.)

Исследование хим. стойкости гальванич. анодов из Zn-Al-сплавов (0,04—1,5% Al) в искусств. морской воде свыше 1000 час. при постоянной плотности тока 0,3 и 1,0 мА/см<sup>2</sup> показало, что добавка небольших кол-в Al к технич. Zn значительно снижает его склонность к пассивации. Эффективность защиты несколько увеличивается при добавках 0,1—0,5% Al, но начинает уменьшаться, если содержание Al превышает 1%.

В. Левинсон  
40008. Сопротивление покрытия подчиняется закону вероятности. Калман (Coating resistance conforms to probability law. Kulman F. E.), Corrosion, 1957, 13, № 9, 21—22 (англ.)

Величина логарифма сопротивления покрытия обычно отвечает кривой нормальной вероятности и при нанесении на логарифмич. график вероятности дает прямую линию. Приводятся данные по сопротивлению покрытия на 17 отдельных участках трубопровода и описывается методика построения прямых вероятности на логарифмич. графике. Отмечено постоянное снижение сопротивления покрытия при средней величине уменьшения порядка 60% в год. За 8 лет сопротивление покрытия хотя и уменьшилось, но все еще оставалось достаточным.

В. Притула  
40009. О некоторых уравнениях катодной защиты трубопроводов. Остапенко В. Н., Укр. матем. ж., 1957, 9, № 4, 442—451 (рез. англ.)

Автор рассматривает математич. проблему распределения защитного потенциала вдоль линии трубопровода в условиях катодной защиты его от коррозии. Проблема решается путем нахождения определенных зависимостей, полученных при помощи решения системы интегральных и дифференциальных ур-ний, решение которых производится при помощи применения преобразований Фурье. На основании полученных ур-ний рассматриваются некоторые предельные случаи. Так, при уд. проводимости грунта, стремящейся к бесконечности, выведенная ф-ла приводит к известной ф-ле Роджерса для распределения потенциалов.

В. Притула  
40010. Коррозия и защита подводной части судна. Цагарис Ф., Навтика хроника, 1957, 25, № 532, 19—20 (греч.)

40011. Методы определения коррозии. Гамбрелл (Corrosion is where you find it. Gambrell O. L.), Oil and Gas J., 1956, 54, № 50, 228, 231, 233—234, 236—238, 241—242 (англ.)

Описаны различные методы определения и измерения коррозионных повреждений оборудования нефтеперерабатывающих предприятий; рассматриваются конструкции электронных, радиографич. и ультразвуковых приборов, служащих для нахождения коррозионных разрушений.

А. П.  
40012. Измерение шероховатости поверхности и ее изменений при коррозии. — (Measurement of surface roughness and its change in exposure. —), A. E. S. Res. Rept., 1955, № 28, 20—23 (англ.)

Описан способ оценки величины поверхности металла адсорбционным методом. Способ основан на адсорбции газообразного бутана в высоком вакууме при низких т-рах, когда кол-во адсорбированного в-ва пропорционально истинной поверхности металла (физ. адсорбция). Кол-во адсорбированного газа определялось по изменению давления в вакуумной системе до и после адсорбции. Показано, что Ni-осадки в 12,5 м, полученные из ванны Уатта, имеют истинную поверхность в 2,15 раза больше кажущейся. После коррозионных испытаний таких осадков в атмосфере HCl истинная поверхность увеличивается почти вдвое (при 60-часовой выдержке в HCl).

З. Соловьева  
40013. Прибор для исследования коррозии в условиях циркуляции жидкости при действии сильно агрессивных сред. Сейферт, Ворличек, Смирчек, Секерка (Zařízení pro sledování koroze v proudících kapalinách a silně agresivních prostředích. Seifert Vladimír, Vorlíček Jan, Smrček Karel, Sekerka Ivan), Chem. listy, 1957, 51, № 5, 986—987 (чешск.)

Для исследования скорости коррозии металлов в условиях циркуляции жидкости в агрессивных средах сконструирован стеклянный прибор из стекла Симакс, снабженный насосом для осуществления скоростей 70 л/мин и обогревом глицерином или маслом для высоких т-р ~ 300°. Прибор позволяет осуществлять измерение проводимости, pH и полярографич. анализ растворенных металлов (тоже непрерывно). Исследуемый материал помещают в стеклянную трубку различного диаметра, которую можно изъять, не прекращая хода испытания. Прибор был проверен при исследовании устойчивости Al в воде, содержащей H<sub>2</sub>S, и в конденсате. Далее он был использован для исследования непрерывной оцинковки быстро движущихся полос.

К. Майер  
40014. Статистическая оценка коррозии углеводородами дна резервуара. Мейер (Evaluation statistique de la corrosion du fond d'un réservoir à hydrocarbures par prélèvements d'échantillons. Meyer Cl.), Rev. Inst. franç. pétrole, 1957, 12, № 7-8, 834—863 (франц.; рез. англ., исп.)

Описывается метод установки образцов и приводятся статистич. данные, полученные при обработке результатов коррозии. Сравнены также результаты теоретич. и эксперим. данных и результаты вычислений, сделанных после демонтажа резервуара.

Т. Шалаева  
40015 Д. Исследование механизма «щелевой коррозии» металлов. Маршаков И. К. Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т физ. химии АН СССР, Воронеж, 1957

40016 Д. Ацетилен и его производные как ингибиторы кислотной коррозии металлов. Заворохин Н. Д. Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т хим. наук АН КазССР, Алма-Ата, 1956

40017 П. Метод борьбы с коррозией и листовой упаковочный материал, предохраняющий от коррозии.



**Лотрингер** (Process and sheet packaging material for inhibiting corrosion. Lothringer Robert L.) [Sinclair Refining Co.]. Пат. США 2756120, 24.07.56

Метод борьбы с коррозией стальных и чугунных изделий, находящихся в замкнутом пространстве, заключается во введении в воздух, окружающий их, паров аммонийных солей нафтеновых к-т в кол-вах, обеспечивающих конц-ию этих солей в воздухе  $\geq 1,6$  г на 1000 м<sup>3</sup>. Для защиты газового оборудования и газопроводов от коррозии предлагается вводить в поток газа 1,6—16 г этих солей на 1000 м<sup>3</sup>. При упаковке стальных и чугунных изделий предлагается применять упаковочный листовый материал, обработанный летучим замедлителем коррозии (ЗК), состоящим главным образом из аммонийных солей нафтеновых к-т: 1 м<sup>2</sup> упаковочного материала должен быть пропитан 5,4—54 г этого ЗК. Пропитывать можно и бумагу. В этом случае применяется 10—20 г летучего ЗК на 1 м<sup>2</sup> бумаги. И. Левин

**40018 П.** Способ защиты металлов при травлении кислотами (Procédé de protection de métaux au cours de leur traitement par des agents acides) [Dehydag, Deutsche Hydrierwerke G. m. b. H.]. Франц. пат. 1111043, 21.02.56

При травлении металлов минер. к-тами в целях предохранения их от растворения в травильный р-р вводят в качестве защитных добавок органич. сульфокислоты общей ф-лы:  $G-R-SO_3H$  или их соли общей ф-лы:  $G-R-SO_3Me$ , где  $G$ —органич. остаток, в который входит атом С, связанный исключительно с гетероатомами (N, S, O); атом С, связанный с атомом S или остатком  $R-SO_3H$ , и R—алифатич. 2-валентный остаток, который может быть замещен или незамещен, напр.  $\begin{array}{c} \text{—N—} \\ \text{—S—} \end{array} C-S-R-SO_3H$ . Свободные связи могут

быть насыщены водородом или замещ. и незамещ. остатками алифатич., алициклич. или ароматич. углеводородов. Сульфокислоты или их соли вводятся в кол-ве 0,01—0,05 % к применяемой травильной к-те. Ниже приведена эффективность этих добавок при травлении 2 н. HCl и 2 н. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (в %): *n*-пропиловый эфир  $\omega$ -сульфоната натрия дитиокарбаминовой к-ты 88,6, 97,5; *n*-пропиловый эфир  $\omega$ -сульфоната натрия N,N-диметилдитиокарбаминовой к-ты 97,9, 99,5; *n*-пропиловый эфир  $\omega$ -сульфоната натрия N,N-диэтилдитиокарбаминовой к-ты 99,2, 99,8; *n*-бутиловый эфир  $\omega$ -сульфоната натрия N,N-диэтилдитиокарбаминовой к-ты 99,6, 100,0; *n*-пропиловый эфир  $\omega$ -сульфоната N,N-диизопропилдитиокарбаминовой к-ты 96,1, 98,5; пропиловый эфир  $\omega$ -сульфоната натрия N,N-дибутилдитиокарбаминовой к-ты 100,0, 100,0; *n*-пропиловый эфир  $\omega$ -сульфоната натрия N,N-диэтилдитиокарбаминовой к-ты 99,6, 100,0; *n*-пропиловый эфир  $\omega$ -сульфоната N,N-диизопропилдитиокарбаминовой к-ты 96,1, 98,5; пропиловый эфир  $\omega$ -сульфоната натрия N,N-дибутилдитиокарбаминовой к-ты 100,0, 100,0; *n*-пропиловый эфир  $\omega$ -сульфоната натрия N,N-пентаметилден-дитиокарбаминовой к-ты 99,4, 99,7; *n*-пропиловый эфир сульфоната натрия N-бутилдитиокарбаминовой к-ты 100,0, 100,0; *n*-пропиловый эфир  $\omega$ -сульфоната натрия изопропилксантогеновой к-ты 97,7, 97,7; *n*-пропиловый эфир  $\omega$ -сульфоната натрия бутилксантогеновой к-ты 98,6, 100,0; *n*-пропиловый эфир  $\omega$ -сульфоната натрия бистритиокарбоновой к-ты 96,5, не определено; 2-меркаптобензотиазол S-пропан  $\omega$ -сульфоната натрия 99,6, 99,8; 2-меркаптобензотиазол S-бутан  $\omega$ -сульфоната натрия 100,0, 100,0; роданин S-пропан  $\omega$ -сульфоната натрия не определено, 87,0; бетаин изотиурино-S-пропан  $\omega$ -сульфокислоты не определено, 85,9. Т. Фабрикант

**40019 П.** Предотвращение коррозии в паровой фазе смесью замедлителей коррозии. Уоткер, Ски (Vapor-phase corrosion inhibition with a mixture of

inhibitors. Wachter Aaron, Skei Thurston) [Shell Development Co.]. Пат. США, 2711360, 24.08.55

Патентуется состав замедлителя коррозии, представляющего собой соединение неароматич. углеводорода и нитрата аммония. Упругость паров соединения составляет при 21° < 0,0001 мм рт. ст. Вторым компонентом является аминосоли карбоновой к-ты. Карбоновая к-та имеет от 1 до 2 карбоксильных радикалов, содержащих < 19 атомов С на одну молекулу, причем константа диссоциации к-ты находится в пределах  $\approx 10^{-3} - 10^{-8}$ . Амин содержит не более  $\approx 25$  атомов С. Весовое отношение соли, содержащей нитрат, к карбоновой к-те лежит в интервале  $\approx 20 - 0,3$ .

**40020 П.** Состав для защиты от коррозии. Грин, Бейнбридж (Korrosionsschutzmittel. Green Jerome, Bainbridge David) [National Aluminat Corp.]. Пат. ФРГ 946859, 30.08.56

Предлагается состав для защиты от коррозии металла в охлаждающих жидкостях, состоящий из вод. р-ра меркаптобензотиазола или его соли, содержащий щел. металл, силиката щел. металла и борной к-ты с добавкой или ее заменой указанной солью щел. металла, отличающийся тем, что в качестве дополнительного компонента вводят нитрит и нитрат щел. металла. Относительное содержание меркаптобензотиазола или эквивалентного соединения составляет (в вес.%)  $\geq 2$ , пентагидрата метасиликата натрия  $\geq 4$  от соответствующего кол-ва метасиликата щел. металла, нитрита и нитрата натрия не менее чем по 4% от соответствующих кол-в нитрита и нитрата щел. металлов. рН водн. р-ра замедлителя коррозии находится в пределах 9—10. Предусматривается возможность добавления альгината щел. металла. Водн. р-р замедлителя коррозии может содержать  $\approx 0,0045$  вес. меркаптобензотиазола от соответствующего кол-ва соли щел. металла. Е. Зарешкин

**40021 П.** Аноды бокового килля. Прейзер (Bilge keel anode. Preiser Herman S.). Пат. США 2762771, 11.09.56

Предлагается для осуществления катодной защиты корпуса судна наносить на боковой киль с обеих сторон слой более электроотрицательного металла. Это покрытие, будучи электрически соединенным с металлом бокового килля, играет роль анода в создаваемой схеме протекторной защиты корпуса судна. В. Притуа

**См. также:** Окисление Cu 38989. Потенциалы Zn-Fe-электродов в H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 39054. см. также раздел Лакокраски. Лакокрасочные покрытия и рефераты: Реактор для корродирующих в-в 39901. Травление Al 40728. Хим. полировка металлов 40283. Гальванич. покрытия 40290, 40293, 40295, 40297—40302, 40321, 40331. Эмалирование металлов 40452. Кислотостойкий бетон 40506. Смазки 41026, 41103, 41105. Растворители 41059. Коррозия: консервных банок 41504; газовых турбин 40663

## ПОДГОТОВКА ВОДЫ. СТОЧНЫЕ ВОДЫ

Редактор М. И. Лапшин

**40022.** Контроль анализа воды и форма выражения результатов анализа. Штуковская Л. А., Иформ. бюл. Моск. н.-и. ин-та санитарии и гигиены, 1957, № 12, 72—77

Описаны методы проверки.

**40023.** Методы сбора, систематизации и использования данных по водоподготовке и очистке сточных вод. Саймоне, Саймоне (How to collect, store and use data. Symons James M., Symons

George E.), Water and Sewage Works, 1957, 104, № 1, 42—48; Refer. and Data Number, 365—370 (англ.)

40024. Общие соображения о загрязнении природных вод радионуклидами и об измерении радиоактивности воды. Пфау (Allgemeine Betrachtungen zur Messung und Überwachung der Radioaktivität im Wasser. Pfaу A.), Atompraxis, 1957, 3, № 10, 389—398 (нем.)

40025. Непосредственное измерение радиоактивных примесей воды. Йордан (Direktmessung radioaktiver Substanzen in Flüssigkeiten. Jordan K.), Atompraxis, 1957, 3, № 10, 398—402 (нем.)

Описаны установки: а) для непрерывного измерения  $\alpha$ -,  $\beta$ -активности и б) для периодич. измерения  $\gamma$ -активности, не требующие концентрирования проб. В первой установке практически полностью устранено постепенное загрязнение счетчика при непосредственном погружении его в анализируемую воду, влекущее за собой сильное нарастание фона. При проведении измерений исследуемая вода протекает через счетчик в виде отдельных струек (диам. 1,8 мм, длина 70 мм); общий расход воды  $\sim 4$  л/мин. Обязательным условием является ламинарный характер течения воды. Чувствительность измерения (при превышении фона на 25%)  $\sim 10^{-6}$  мкюри/мл. В установке для измерения  $\gamma$ -активности применяется относительно большой объем исследуемой воды, геометрически выгодно окружающей счетчик. Минимально определяемая активность зависит от требуемой точности и времени измерения. Приведены расчетные ф-лы.

О. Мартынова  
40026. Периодическое измерение  $\alpha$ -,  $\beta$ -активности воды. Нейвирт (Diskontinuierliche Messung radioaktiver Substanzen in Wasser. Neuwirth R.), Atompraxis, 1957, 3, № 10, 402—404 (нем.)

Приведены некоторые практич. указания и даны ф-лы для расчета активности по данным эксперим. определений.

О. Мартынова  
40027. Непрерывное измерение радиоактивности воды. Бухнер (Kontinuierliche Messung radioaktiver Substanzen in Wasser. Buchner W.), Atompraxis, 1957, 3, № 10, 405—407. Diskuss., 407—409 (нем.)

Описана схема установки для непрерывного измерения активности воды, близкой к максимально допустимой. Вода распыляется сжатым воздухом, подвергается испарению и фильтруется через движущуюся (со скоростью 2 см в час) фильтровальную ленту, на которой производится измерение активности. Чувствительность метода  $\sim 2 \cdot 10^{-12}$  кюри/л. О. Мартынова

40028. Сравнительное исследование методов определения жесткости воды. Бошкович (Найпогоднија метода за одређивање тврдоће воде. Бошкович Татјана), Гласник Хиг. ин-та, 1957, 6, № 1—2, 121—126 (сербо-хорв.; рез. англ.)

Сравнивались методы: Бляхера, Варта-Пфайфера, комплексонометрический (КМ), весовой. Установлено, что КМ обладает наибольшей точностью, пригоден для определения больших жесткостей, на результаты определения не влияет наличие других солей в высоких конц-ях; влияние т-ры незначительно. А. Смирнов  
40029. Влияние хлоридов на результаты определения химического потребления кислорода. Камерон, Мур (The influence of chloride on the dichromate-value test. Cameron W. M., Moore T. B.), Analyst, 1957, 82, № 979, 677—682 (англ.)

При определении ХПК (хроматным методом в присутствии  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ) наличие  $\text{Cl}^-$  вызывает ошибку, обусловленную их частичным окислением до  $\text{Cl}_2$ . Введение поправки на конц-ию  $\text{Cl}^-$  затрудняется тем, что окисление их протекает не полностью; осаждение же  $\text{Cl}^-$  в виде  $\text{AgCl}$  с последующим отделением осадка

фильтрованием приводит к заниженным результатам вследствие частичного соосаждения органич. примесей. Найдено, что практич. полное окисление  $\text{Cl}^-$  происходит при 30 мин. кипячении смеси в отсутствие  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ . При ХПК 250—500 мг/л ошибка, вызванная наличием  $\text{Cl}^-$  в конц-ии 1000—2000 мг/л, не превышает 5%. Определение ХПК мыла, клея, жирных и ароматич. к-т, аланина в присутствии и в отсутствие  $\text{Cl}^-$  дало совпадающие результаты (при введении поправки на  $\text{Cl}^-$ ). Определение ХПК мочевины показало, что глубина ее окисления зависит от наличия (не от конц-ии)  $\text{Cl}^-$ . Это объясняется тем, что мочевина частично окисляется под действием  $\text{Cl}_2\text{O}$ , частично под действием образующегося  $\text{Cl}_2$ . Для данного случая предложена эмпирич. поправка. А. Немодрук

40030. Количественное хроматографическое определение полифенолов в подсмольных водах (качественная и количественная хроматография). Лейбниц, Беренс, Рингпфайль (Die quantitative papierchromatographische Bestimmung der Polyphenole in Schmelzwässern [Qualitative und quantitative Ergebnisse der chromatographischen Untersuchung von technischen Wässern]. Leibnitz E., Behrens U., Ringpfeil M.), Wasserwirtsch.-Wassertechn., 1957, 7, № 7, 266—276 (нем.)

Рекомендуется определение на бумаге по величине пятна (приблизительно пропорционально lg конц-ии). Способ позволяет разделять более 20 в-в на полоске длиной 50 см. Область максим. точности при конц-ях 0,2—6,0 г/л. Наличие солей в конц-ии до 3% и изменение pH в пределах 1—7 не влияют на точность определения. Даны практич. указания по проведению анализа. Приведены данные о конц-ии полифенолов в СВ от пирогенетич. переработки топлива. П. Кандзас

40031. Электрохимический контроль водного режима теплосиловых установок. Линевег (Überwachung der Wasserwirtschaft von Dampfkraftwerken mittels elektrochemischer Analyseverfahren. Lieneweg Fritz), Siemens-Z., 1956, 28, № 1, 1—6 (нем.)

Приведены схемы хим. контроля (с указанием точек установки солемеров, кислородомеров и pH-метров) процессов водоподготовки (реагентного и ионитного умягчения воды, декарбонизации, обессоливания), а также качества котловой воды, насыщ. и перегретого пара, конденсата турбин, процесса аминирования.

О. Мартынова  
40032. Методы контроля работы установок для очистки сточных вод. Часть I. Исследования, выполняемые на различных установках и их значение. Эксплуатация установок. Мендья. Часть 2. Техника выполнения физических, органолептических, химических и биохимических анализов. Лапуччи (Sistemi e metodi per il controllo del funzionamento degli impianti di smaltimento dei liquami. Parte I. Indagini da eseguire per controllare i vari impianti e loro significato. Modalita' di esercizio e manutenzione. Mendia Luigi. Parte II. Tecniche per la determinazione dei caratteri fisici, organolettici, chimici e biochimici dei liquami domestici. Lapucci L.), Ann. sanità pubblica, 1957, 18, № 4, 905—946; 947—963 (итал.)

40033. Применение биологических анализов для характеристики промышленных сточных вод. Гендерсон, Тарзуэлл (Bio-assays for control of industrial effluents. Henderson Croswell, Tarzwell Clarence M.), Sewage and Industr. Wastes, 1957, 29, № 9, 1002—1017 (англ.)

Определение токсичности (Т) промышленных СВ на основании хим. анализов и данных о Т чистых продуктов, содержащихся в СВ, не всегда может быть правильным. Т смеси в-в нельзя рассчитывать по принципу аддитивности. На Т может оказывать влия-



ние также наличие нетоксичных примесей. Для определения Т промышленных СВ предложено пользоваться биологич. анализом. Метод состоит в наблюдениях за выживаемостью рыб в СВ при различных разбавлениях их речной и озерной водой. Приведена методика постановки опытов, данные по оборудованию лаборатории и стоимости опытов, а также примеры определения Т различных промышленных СВ.

Ц. Роговская

**40034. Загрязнение и самоочищение Северного Донца в среднем течении.** Мухин И. Е., Гигиена и санитария, 1957, № 9, 76—79

Вода р. Северный Донец на территории Донбасса сильно загрязняется в результате сброса СВ ряда промышленных предприятий и характеризуется следующим составом (в мг/л): Cl— 400; SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>— 365; фенол ≤ 0,55. Полного самоочищения реки не наблюдается вплоть до устья; частично качество воды улучшается у станицы Луганской. На территории Донбасса Северный Донец не может быть широко использован для питьевого водоснабжения.

Т. Бржевская

**40035. Загрязнение воды р. Ниагара.** Хесс (Niagara River pollution. Hess Raymond W.), J. Sanit. Engng Div. Proc. Amer. Soc. Civil Engrs, 1957, 83, № 5, Part I, 1410—1—1410—7 (англ.)

**40036. Опасность загрязнения грунтовых и поверхностных вод вблизи хранилищ жидкого горючего.** Якаб (Vizeink védelmében. Jakab Árpád), Hidrol. közlöny, 1957, 37, № 2, 190—192 (венг.; рез. нем., англ.)

**40037. Органические примеси, влияющие на качество воды.** Мидлтон, Розен (Organic contaminants affecting the quality of water. Middleton F. M., Rosen A. A.), Public Health Repts, 1956, 71, № 11, 1125—1133 (англ.)

В связи с развитием пром-сти синтетич. органич. продуктов очистка и обезвреживание образующихся при этом СВ приобретает особое значение. Отмечается трудность идентификации в-в, вызывающих привкус и запах воды. Описано выделение их адсорбцией на активном угле с последующей десорбцией различными р-рителями. Приведены данные о конц-ии некоторых органич. в-в в ряде водотоков и водоемов и о конц-иях инсектицидов, синтетич. детергентов и углеводов родов в СВ некоторых предприятий.

И. Марьясин

**40038. Радиоактивность питьевой воды в г. Клуже.** Кабо (Über die Radioaktivität des Trinkwassers von Cluj. Szabó Árpád (Publ.) Acad. RPR Inst. fiz. atom., 1956, N R/9, 8 S.) (нем.)

Источником водоснабжения служат несколько артезианских скважин общей производительностью 23 500 м<sup>3</sup> в сутки. Радиоактивность воды 1,138—1,142 мкюри/л, конц-ия Ra ~ 1·50·10<sup>-12</sup> г/л (данные за 1948—1954 гг.). Высокая естественная радиоактивность объясняется почвенно-минералогич. условиями местности.

О. Мартынова

**40039. Концентрация фторидов в водопроводной воде острова Сардиния.** Анджелилло, Демонтис (Il contenuto in fluoro delle acque condottate della Sardegna. Angelillo B., Demontis G.), Igiene mod., 1957, 50, № 1-2, 33—44 (итал.; рез. англ., нем., франц., эсперанто)

По данным 181 определения установлено, что конц-ия F<sup>-</sup> достигает (в мг/л): в 38 пробах (20,9%) 0,0—0,2; в 111 пробах (61%) 0,2—0,5; в 23 пробах (12%) 0,5—1,0; в 8 пробах (4%) 1,0—2,0; в 1 пробе 4,95.

Л. Флерова

**40040. Потенциальная инфекция из питьевых источников.** Малман, Фонте (Potential infection from the drinking fountain. Mallmann W. L., Fontes Antone K.), Arch. Industr. Health, 1957, 16, № 1, 77—81 (англ.)

Проведено санитарное обследование ряда питьевых источников (И) (ключевого с вертикальной струей воды, с наклонной струей, без ограждения и с ограждением выхода, а также отдельных частей И (выход, резервуар и огражденный выход). В. coli не обнаружены, стрептококки найдены всюду (наименее загрязненным оказался ключевой И). Предложено объяснить механизм загрязнения.

Г. Зава

**40041. Анионоактивные синтетические детергенты и проблема водоснабжения.** Сойер, Рикман (Anionic synthetic detergents and water supply problems. Sawyer Clair N., Ryckman Devere W.), J. Amer. Water Works Assoc., 1957, 49, № 4, 480—487 (англ.)

С целью установления влияния, оказываемого сбросом СВ, содержащих синтетич. детергенты (СД), на качество воды источников водоснабжения проведены опыты по биохим. окислению различных СД. Установлено, что алкилсульфаты полностью разрушаются в присутствии их в СВ не может вызвать затруднений при водоподготовке. Биохим. окисление алкилбензолсульфокислот (I) зависит от присутствия организмов, способных окислять конечные метильные группы в карбоксильные. Полное разрушение I происходит в том случае, когда бензольное кольцо присоединено к первичному или ко вторичному атому С алкильной группы. I, в которых бензольное кольцо присоединено к третичному атому С, полностью биохимически не разрушаются (биохим. окисление блокируется третичным атомом С). Полипропиленбензолсульфокислоты устойчивы к биохим. окислению. Органич. компоненты СД вызывают пенообразование при водоподготовке и влияют на запах и вкус воды. Минер. компоненты СД (комплексные фосфаты и ортофосфаты) вызывают повышенный расход коагулянтов.

Ф. Неволин

**40042. Замена системы быстрых и медленных фильтров осветлителями со взвешенным слоем.** Голден (Combined slow-rapid filters scrapped for contact clarifier filter plant. Golden Joseph F.), Water Works Engng, 1957, 110, № 6, 622—625, 636—638 (англ.)

Ввиду высоких летних т-р (45°) потребление воды в Эль-Сентро (шт. Калифорния, США) достигает 2,25 м<sup>3</sup>/сутки на человека (кондиционирование воздуха, поливка насаждений). Источник водоснабжения — р. Колорадо (pH 8,5; щелочность по метилоранжу 24 по фенолфталеину 0,12; общая жесткость 6,40 мг-экв/л; грубодисперсные примеси 10—50 мг/л), из которой вода подается по ирригационному каналу длиной 160 км. Наблюдается сезонное развитие зоогель (удаляемых при отстаивании), которые забивают фильтры, резко снижая длительность фильтроцикла. При расширении станции до производительности 62 500 м<sup>3</sup>/сутки было решено заменить старую систему медленных и быстрых фильтров осветлителями со взвешенным слоем с последующими быстрыми фильтрами. Умягчение воды (ввиду больших расходов на помимо непосредственных бытовых надобностей) признано неэкономичным. Вода, поступающая на новую станцию, коагулируется FeSO<sub>4</sub> с добавкой порошкообразного известняка. Осветлитель со взвешенным слоем (типа Акселейтор) имеет диам. 26 м при скорости восходящего потока 1,4 м/сек. Быстрые фильтры с дренажем из бетонных блоков загружены 10-см слоем песка с d ф 1 мм, K<sub>неодн</sub> 2,0 и 50-см слоем песка с d ф 0,55—0,60 мм, K<sub>неодн</sub> 1,7. Система промывки — верхняя и нижняя; последняя выполнена из коррозионно-стойкого стеклянного волокна (впервые примененного для данных целей). Хлорирование (по точке перегиба) производится перед поступлением воды на фильтры и перед подачей ее в сеть.

В. Клячко

40043. Новая станция обработки воды в Эль-Сентро. Голден (New El Centro water plant. Golden Joseph F.), Water and Sewage Works, 1957, 104, № 7, 293—300 (англ.).  
См. предыдущий реферат.

40044. Проблема качества воды на малых водопроводных станциях. Джонстон (Water quality problems in small water works systems. Johnston Carl B.), J. Amer. Water Works Assoc., 1957, 49, № 7, 929—936 (англ.).

Даны некоторые практич. указания применительно к специфике объектов. Л. Фальковская

40045. Снижение испарения воды при помощи мономолекулярных пленок. Тимблин, Моран, Гарстка (Use of monomolecular layers for reservoir evaporation reduction. Timblin Lloyd O. Jr., Moran Willis T., Garstka Walter U.), J. Amer. Water Works Assoc., 1957, 49, № 7, 841—848 (англ.).

Из 125 опробованных в-в лучший результат показал этиловый спирт. В зависимости от способа применения и метеорологич. условий испарение снижалось на 10—60%. Препарат не изменяет качества воды и не делает ее токсичной. Н. Ваксберг

40046. Влияние различных покрытий внутренней поверхности водопроводных труб на качество подаваемой воды. Уир (The effect of internal pipe lining on water quality. Weir Paul), Southwest Water Works J., 1957, 39, № 4, 14—17 (англ.).

Приведены результаты 20-летних исследований, выполненных на водопроводной станции г. Атланта (США) (жесткость воды 0,4 мг-экв/л). Обогащение воды  $Ca^{2+}$  при подаче ее по бетонным и асбоцементным трубам происходит в течение первых 5—6 лет эксплуатации; в первый год конц-ия  $Ca^{2+}$  в воде повышается на 0,2—0,5 мг-экв/л, после 3 лет эксплуатации примерно на 0,1 мг-экв/л. Обогащение воды Fe при подаче ее по стальным трубам без защитных покрытий достигало 0,5 мг/л в первый год эксплуатации, в течение следующих 3 лет 0,2 мг/л, снижаясь затем до 0,1—0,05 мг/л в течение следующих 15 лет. Защита стальных труб цементными, смоляными и битуминозными покрытиями предотвращала образование ржавых пятен на белом фарфоре. Отдается предпочтение цементному покрытию. Медные, латунные и алюминиевые трубы коррозии практически не подвергались. В. Клячко

40047. Применение двуокиси хлора при обработке воды на фильтровальной станции г. Алансон. Буй (Emploi du bioxyde de chlore dans le traitement des eaux. La station de la ville d'Alençon. Bouille Stéphane), Eau, 1957, 44, № 1, 3—8 (франц.).

Новая фильтровальная станция рассчитана на обработку 400 м³/час воды, содержащей 2,5—12,5 мг/л органич. примесей. Для удаления последних предусмотрена возможность прехлорирования воды дозами хлора 20—30 мг/л или обработка 0,5—2,0 мг/л  $ClO_2$ , получаемой на станции пропуском  $Cl_2$  через р-р  $NaClO_2$ . Органич. и минер. примеси коагулируют  $Al_2(SO_4)_3$  и выделяют в осветлителе типа Акселейтор (объем 400 м³, теоретич. время пребывания воды 60 мин.). Вода, прошедшая Акселейтор, доосветляется на 5 скорых фильтрах общей площадью 75 м². Предусмотрена возможность обработки фильтрата  $O_3$  (расход электроэнергии 75 вт·ч на 1 м³ воды). В. Клячко

40048. Очистка воды и водоподготовка в СССР. Клячко В. А., Водоснабжение и сан. техника, 1957, № 11, 20—22

40049. Промывка фильтра АКХ с применением сжатого воздуха. Плотников Н., Жил.-комму. х-во, 1957, № 12, 12—13

40050. Новый способ непрерывного обеззараживания воды в колодцах. Юст (Nowa metoda ciągłej dezynfekcji wody w studni. Just Jan), Gaz, woda, techn. sanit., 1956, 30, № 10, 371—380 (польск.).

Способ основан на погружении в воду сосуда, заполненного твердым дезинфектантом — хлорамином Т или смесью его с 20% хлорной извести. Кол-во  $Cl_2$ , поступающего в воду, зависит от диаметра сосуда и регулируется его поднятием и опусканием. Конц-ия  $Cl_2$  поддерживалась в пределах 0,1—0,4 мг/л. При конц-ии  $Cl_2$  0,22 мг/л бактерии *A. aerogenes* и *E. freundii* погибают за 1—2 часа. С. Яворовская

40051. Фторидирование питьевой воды. Генри, Хаскетт (Fundamentals of applied fluoridation. Henry James L., Haskett James F.), Water and Sewage Works, 1957, 104, № 8, 348—354 (англ.).

Практические указания по фторидированию воды с применением  $HF$ ,  $H_2SiF_6$ ,  $NaF$ ,  $Na_2SiF_6$ ,  $(NH_4)_2SiF_6$ . Предпочтение отдается  $H_2SiF_6$  и  $HF$ , которые дозируют в виде р-ров. Ориентировочная доза  $F^-$  1,0—1,2 мг/л. Определение конц-ии  $F^-$  производят колориметрически ализарин-цирковых методом. А. Смирнов

40052. Фторидирование воды как гигиеническая проблема. Гадек, Стухлик (Přispěvek k problematice fluorisace vod. Hádek J., Stuchlik H.), Voda, 1957, 36, № 9, 240—242 (чешск.; рез. русск., англ., нем.).

40053. Применение полевого шпата для фторидирования воды. Мейер, Беллак (Fluorspar for fluoridation. Maier Franz J., Bellack Ervin), J. Amer. Water Works Assoc., 1957, 49, № 1, 34—40 (англ.).

Для фторидирования предлагается использовать полевой шпат, который растворяют в 10%-ном р-ре  $Al_2(SO_4)_3$ , доводя конц-ию  $F^-$  до 10 г/л. При избытке полевого шпата процесс заканчивается за 2 часа. Дано описание аппаратуры и результатов полупроизводственных опытов. Б. Краснов

40054. Обесфторивание воды в условиях местного водоснабжения. Габович Р. Д., Врачебн. дело, 1957, № 7, 737—740

Установлено наличие высоких конц-ий  $F^-$  в водоемистых некоторых районах УССР и РСФСР. При конц-ии  $F^-$  1,5 мг/л у части населения появляется пятнистая эмаль зубов, при 3—3,5 мг/л наблюдается функциональное нарушение сердечной и нервной деятельности. Проводились исследования различных методов дефторирования, из которых наиболее простым и дешевым оказалась обработка воды  $Al_2(SO_4)_3$  дозами 500—1000 мг/л. Л. Фальковская

40055. Краткие сведения по вопросу умягчения воды. Щерба (Usuwanie twardości wody przemysłowej. Szczerba Marian), Technik drzew., 1957, № 10, 310—313 (польск.).

40056. Установка для обессоливания воды. Дик (Water without minerals. Dick I. B.), Water and Sewage Works, 1957, 104, Refer. and Data Number, См. также РЖХим, 1957, 12743.

222—224 (англ.)  
40057. К проблеме опреснения горько-соленых вод на целинных и залежных землях Казахстана. Невская А. И., Здравоохр. Казахстана, 1957, № 3, 33—36

Лабораторные опыты по опреснению горько-соленой воды (содержание 10,5 г/л  $Na^+$  3,15 г/л, жесткость общая 29,7 мг-экв/л,  $Cl^-$  1,743 г/л) последовательным Н-ОН-ионированием с применением катионита КУ-1 и анионита ЭДЭ-10п (при соотношении их 6:1 и скорости фильтрования 10 м/час) показали возможность получения опресненной воды, пригодной для питья. Однако выход опресненной воды меньше расхода ее на собственные нужды фильтров (отмывка, пригото-



ление регенерирующих р-ров). Метод признан практически не пригодным. А. Смирнов

40058. Опреснение солоноватой воды. — (Desalting of brackish water. —), Water and Water Engng, 1957, 61, № 740, 435—438 (англ.)

Сообщается о предстоящем строительстве в Тобруке (Ливия) установки для электроионитного опреснения производительностью 45 м³/час. Предусмотрено снижение плотного остатка с 4660 до 500 мг/л. Ванны с площадью сечения 30 × 120 см, фильтрпрессного типа, с горизонтальным направлением электрич. поля, работают под напряжением 220 в, в составе 200 камер обессоливания и 200 рассольных камер с 400 ионитовыми мембранами (М), расположенными на расстоянии 1,3 мм. М, изготовленные из смеси порошкообразных ионитов и связующих пластиков, рассчитаны на срок службы 1,5 года. Уд. расход электроэнергии при производительности ванны 20, 60 и 100 м³/сутки составляет (соответственно) 1; 2; 4 квт-ч/м³. Во избежание концентрационной поляризации применяется циркуляционное перемешивание р-ров во всех камерах. Оптимальная конц-ия рассола принята 10 г/л. В коммуникациях, обслуживающих рассольные и катодные камеры, во избежание выпадения СаСО₃ поддерживается рН 3,0—4,0 путем введения НСl. Установка рассчитана на порционное и непрерывное опреснение (первое считается более экономичным). Выделяющийся в анодных камерах Cl₂ может быть использован для обеззараживания воды. О. Ленчевский

40059. Приготовление пермутита. Запюр, Лешко, Мозер (Otrzymywanie permutytu. Zapiór Bronisław, Leszko Maciej, Moser Zbigniew), Gaz, woda, techn. sanit., 1956, 30, № 10, 381—382 (польск.)

Смешивают 172,6 мл р-ра силиката Na (42 Bé) с 787 мл р-ра алюмината Na (20,8 г/л Al₂O₃, 15,2 г/л Na₂O) и 2250 мл воды. Загустевший гель сушат при 20° до 50%-ного содержания воды, отмывают от NaOH и высушивают. Выход 110 г продукта состава (в %): SiO₂ 51,5, Al₂O₃ 14,9, Na₂O 9,1, H₂O 25,0. Образование пермутита (I) продолжается 8 суток. I образует зерна размером 1—3 мм; состав его зависит от способа удаления свободного NaOH. Полная обменная емкость I в кинетич. условиях 2,69 мг-экв/г. С. Яворовская

40060. Растворимость кислорода в воде. Дейвис (Solubility of oxygen in water. Davis D. S.), Water and Sewage Works, 1957, 104, № 10, 478 (англ.)

Номограмма для нахождения растворимости O₂ воздуха в интервале давл. 690—780 мм для т-р 0—35°.

М. Лашпин

40061. О растворимости кислорода в воде при повышенных температурах. Гришук И. К., Теплоэнергетика, 1956, № 4, 58—60

Сопоставляются эксперим. данные различных авторов (в интервале т-р до 344° и парц. давлении O₂ до 35 ат). Для расчета промышленных деаэрационных установок рекомендуется пользоваться данными Прейя (Industr. and Engng Chem., 1952, 44, № 5).

Ю. Самойлов

40062. Очистка питьевой воды от фенола при помощи активного угля. Йодко, Миснякевич (Oczyszczanie wody pitnej od fenolu węglem aktywnym. Jodko Cz., Miśniakiewicz W.), Przem. chem., 1957, 13, № 4, 231—232 (польск.; рез. русск., англ.)

Описаны результаты лаб. опытов по фильтрованию водопроводной воды с добавкой 4 мг/л фенола через активный уголь (АУ) марки Mg 400 (уд. в. 0,21—0,23 кг/л, размер зерен 1—2 мм). Высота фильтра 500 мм, диам. 40 мм; вес АУ 140 г, скорость фильтрования 125 мл/мин. При указанных условиях время фильтрующего действия составляло 90—100 час. Луч-

шим способом регенерации оказалась промывка АУ в течение 6 час. р-ром NH₃ в хлорной воде (2 г/л Cl₂ и 10 г/л NH₃). После 6 последовательных регенераций сорбционная емкость фильтра оставалась постоянной. Конц-ия фенола в очищ. воде < 0,0004 мг/л. С. Яворовская

40063. Влияние равновесия: аммиак — углекислота на условия аминирования питательной воды на условия паровых котлов. Вейр (The ammonia-carbon dioxide equilibrium in boiler feedwater conditions. Weir C. D.), J. Appl. Chem., 1957, 7, № 9, 505—506 (англ.)

В качестве рабочей гипотезы допускается, что интенсивность процессов коррозии стали зависит от соотношения конц-ий H⁺ и OH⁻ и, если при какой-либо стандартной т-ре (напр., 25°) минимум коррозии наблюдается при некотором рН°, то при любой другой т-ре этот минимум будет находиться при рНᵀ (эквивалентное значение рН), при котором соотношение конц-ий H⁺ и OH⁻ будет тем же, что и при рН° стандартной т-ре. Связь рНᵀ с фактич. значением рН при этой т-ре (рНᵀ) дается ф-лой: рНᵀ = рН° — 0,5р (K\_{H₂O}ᵀ : K\_{H₂O}ᵀ°)

K\_{H₂O}ᵀ° и K\_{H₂O}ᵀ — ионные произведения воды при соответствующих т-рах. Для поддержания определенного рНᵀ в конденсате (содержащем CO₂) рекомендуется прибавка NH₃, величина которой может быть рассчитана исходя из констант диссоциации NH₄OH и H₂CO₃ (4-й и 2-й) и баланса ионов. Для облегчения расчетов предложены номограммы для т-р 25—200° и конц-ий CO₂ в конденсате 0—20 мг/л. Для расчета парц. давлений NH₃ и CO₂ (р\_{NH₃} и р\_{CO₂}) над их р-рами предложены ф-лы

$$P_{NH_3} = K_{NH_3} C_{NH_3} / (1 + K_{NH_3} C_{NH_3} + K_{H_2O} C_{H_2O})$$
$$= K_{CO_2} C_{CO_2} / (C_{H_2O} + K_{H_2O} C_{H_2O} + K_{H_2O} C_{H_2O})$$
где K\_{NH\_3}ᵀ — константа равновесия: NH₃(р) ⇌ NH₃(г); K\_{CO\_2}ᵀ — константа равновесия: CO₂(р) ⇌ CO₂(г); C\_{NH\_3}ᵀ, C\_{CO\_2}ᵀ — конц-ии H⁺, NH₃ и CO₂ в р-ре; K\_{NH\_3}ᵀᵀ, K\_{H\_2O}ᵀᵀ — константа диссоциации NH₄OH

1-я и 2-я константы диссоциации H₂CO₃ при т-ре т; введены значения констант для т-р 25—200°.

О. Мартынов

40064. Формула для контроля внутрикотловой (карбонатной) обработки воды. Грей (Boiler water treatment: a formula for the control of sludge scale in internal (carbonate) treatment. Gray J. A.), J. Inst. Fuel, 1957, 30, № 201, 577—584 (англ.)

Внутрикотловая обработка воды котлов низкого давления успешно предотвращает образование накипи при соблюдении двух условий. Магниева жесткость питательной воды должна поддерживаться выше некоторого минимума, определяемого кальциевой жесткостью конц-ий SiO₂. Безразмерный показатель X\_F = 100(C\_{SiO\_2} / C\_{Ca}) : (C\_{Mg} + C\_{Ca}) должен быть > 7 (C\_{Mg} и C\_{Ca} — магневая и кальцевая жесткость в мг/л CaCO₃). Общая карбонатную щелочность котловой воды нужно поддерживать в пределах 4—6 мг-экв/л (предпочтительнее нижний предел). Ф-ла проверена на данных об эксплуатации 101 котельной установки и длительными экспериментами на 15 других котельных с рабочим давлением до 14 ат. А. Мартынов

40065. Экспериментальная проверка на лабораторном котле формулы для контроля внутрикотловой обработки воды. Терстон, Фернивал (Boiler water treatment: a formula for the control of sludge and scale in internal carbonate treatment: experiments in a laboratory boiler. Thurston E. J.), J. Inst. Fuel, 1957, 30, № 201, 585—590 (англ.)

Furnival L.), J. Inst. Fuel, 1957, 30, № 201, 585—591 (англ.)

Проверен эффект добавки магния на образование накипи и текучесть шлама в опытных лабор. котле (4 кг в час, 10—14 атм). Солеосодержание котловой воды изменялось от 3000 до 4000 мг/л (щелочность 8—12 мг-экв/л, конц-ия NaCl 2500—3000 мг/л,  $\text{NaNO}_3$  300 мг/л); продувка 20%; продолжительность опыта 25 и 50 час. Проведены также опыты с более мягкой водой при давлении до 28 атм (продувка 1—5%; продолжительность 7 суток). Опыты показали справедливость ф-лы, предложенной для контроля внутрикотловой обработки воды (см. предыдущий реферат). Наличие необходимого кол-ва  $\text{Mg}^{2+}$  резко снижает образование накипи и способствует получению подвижного шлама, легко удаляемого продувкой.

А. Мамет

40066. Приспособление для продувки котлов. Миллер (Increases steam generation, reduces water treatment costs with floating-skimmer continuous surface blow-off. Miller Edward J.), Plant, 1957, 16, № 3, 46—47 (англ.)

Для более эффективного вывода с продувочной водой солей и взвешенных в-в в барабанах двух небольших водотрубных котлов были установлены спец. водогазорные устройства, поддерживаемые двумя шаровыми поплавками из нержавеющей стали (с электрошлифованной поверхностью, во избежание осаждения накипи) на глубине 25—40 мм ниже уровня котловой воды и соединенные гибким металлич. шлангом с продувочной линией. Продувочная вода, забираемая этим устройством, содержит на 28% больше растворенных и в 3,4 раза больше взвешенных в-в, чем при обычной продувке. Это позволило снизить размеры продувки котлов с 6,48 до 4,88%, сократить затраты труда на удаление шлама и повысить на 5% производительность котлов.

А. Мамет

40067. Автоматизация установок подготовки воды для питания паровых котлов и для технологических надобностей. Лаймон, Кейлис (Automation of boiler feedwater and process water treatment plants. Limon Leonard, Calise V. J.), Tappi, 1956, 39, N 11, A68, A70, A72, A74, A78, A80, A82, A84, A86 (англ.)

Приведены схемы оснащения приборами контроля и автоматизации различных этапов процесса водоподготовки.

О. Ленчевский

40068. Подготовка воды для питания паровых котлов в целлюлознобумажной промышленности. Онгман, Грабовский (Boiler water treatment for the pulp and paper industry. Ongman H. D., Grabowski H. A.), Tappi, 1956, 39, N 11, A52, A54, A60, A62 (англ.)

Краткое описание применяемых способов.

А. С.

40069. Питательная вода для паровых котлов на сахарных заводах Натала. Деккер (Feed water problems in Natal sugar factories. Dekker K. Douwes), S. Afric. Sugar J., 1957, 41, № 4, 281—285 (англ.)

Описаны способы подготовки воды. Приведены анализы отложений в котлах и на лопатках турбин при питании котлов некондиционной водой.

Г. Бевин

40070. Испытание нового аппарата для водоподготовки. Эрбахер (Erfahrungen mit einem neuen Gerät zur Wasseraufbereitung. Erbacher Berthold), Sanit. Technik, 1957, 22, № 10, 398—400 (нем.)

Испытания кондиционера Packard (схема и описание не даны) показали пригодность его для предупреждения отложения накипи в водогрейных котлах при питании их жесткой водой и нагреве до 80°, а также для удаления ранее образовавшейся накипи.

А. Смирнов

40071. Подготовка воды, используемой на различных стадиях производства на предприятии S. I. C. A. Буржо (La préparation de l'eau aux différents stades de fabrication à la S. I. C. A. Bourgeot J.), Papier, carton et cellulose, 1956, 5, № 2, 117—120, 123—127 (франц.)

Приведены требования, предъявляемые к качеству воды, применяемой в произ-ве сульфитной целлюлозы (в том числе и для питания шаровых котлов), описаны способы ее подготовки и используемая аппаратура.

Н. Рудакова

40072. Принципы оборотного использования воды в бумажном производстве, методы замера ее расхода и анализа. Мюк (Zásady při provádění cirkulace odpadních vod v papírnách v souvislosti s určením jakosti a množství odpadních vod. Mück J.), Papír a celulóza, 1957, 12, № 10, 219—227 (чешск.; рез. русск., нем., англ.)

40073. О выживаемости патогенных микроорганизмов в процессе очистки сточных вод. Моначи (Comportamento degli agenti patogeni nei processi di smaltimento dei liquami di fogna. Monaci Vittorio), Ann. sanità pubblica, 1957, 18, № 4, 873—904 (итал.)

Обзор. Библ. 105 назв.

Н. С.

40074. Симпозиум по борьбе со вспениванием в аэротенках. I. Опыты в Мотеруэлли и Уинно. Барраклаф. II. Опыты в Эрдрин. Купер. III. Опыты в Гамильтон. Стиллингфлит (Symposium on the control of foam on aeration plants. I. Experiences at Motherwell and Wishaw. Barraclough D. H. II. Experiments at Airdrie. Couper James III. Foam dispersal experiments at Hamilton. Stillingfleet J. V.), J. and Proc. Inst. Sewage Purific., 1956, № 4, 419—421; 421—423; 423. Discuss., 423—425 (англ.)

I. Повышение конц-ии активного ила (АИ) с 700 до 3600 мг/л (по сухому в-ву) не дало положительных результатов. Разработан способ гашения пены разбрызгиванием очищ. СВ, под избыточным давл. 0,35 кг/см<sup>2</sup> через насадку диам. 10 мм (схема насадки приводится). Расход на разбрызгивание очищ. СВ ≈ производительности станции в сухую погоду. Сокращение времени пребывания СВ в аэротенке компенсируется снижением конц-ии СВ и обогащением их  $\text{O}_2$  при разбрызгивании. Опыты облучения пены УФ- и ИК-лучами (5—30 мин.) не дали положительных результатов.

II. Установлено, что гашение пены достигается при повышении конц-ии АИ до 4,3 г/л (по сухому в-ву), но эффект очистки СВ при этом резко ухудшается. Положительные результаты дало гашение пены разбрызгиванием очищ. СВ (избыточное давл. 0,35 кг/см<sup>2</sup>, диаметр насадки 10 мм; расход СВ на 1 насадку ~ 23 л/мин). Хорошие результаты получены при применении хим. пеногасителя Mobilpar W в конц-ии 2,5 мг/л. Капитальные затраты при последнем способе в 6—7 раз меньше, чем при разбрызгивании; эксплуатационные выше на 30%.

III. На основании опытных данных рекомендуется разбрызгивание очищ. СВ под давл. 2,1—2,5 кг/см<sup>2</sup> с расходом СВ на каждую насадку ~ 4,5 л/мин. Разбрызгиваемая СВ должна перекрывать всю поверхность аэротенка. Энергия капли должна быть достаточной для проникновения в слой пены. В дискуссии высказывается мнение о необходимости замены существующих синтетич. детергентов новыми, поддающимися биохим. разложению.

Н. Ваксберг

40075. Новая станция очистки сточных вод в Питерсберге (Виргиния). Масгров (New sewage treatment plant at Petersburg, Va. Musgrove T. T.,



Jr), Water and Sewage Works, 1957, 104, № 10, 460—463 (англ.)

**40076. Очистка сточных вод изолированных и небольших групп зданий.** Маццетти (Lo smaltimento dei liquami dalle case isolate e dai piccoli agglomerati di abitazioni. Mazzetti Giuseppe), Ann. sanità pubblica, 1957, 18, № 4, 759—763 (итал.) Отмечены специфич. трудности. Задача до настоящего времени не получила рационального разрешения.

**40077. Габариты и работа установок для первичной очистки сточных вод изолированных зданий.** Буономини, Ноччоли (Sul dimensionamento e funzionamento degli impianti per il trattamento primario dei liquami provenienti dalle case isolate. Buonomini G., Noccioli R.), Ann. sanità pubblica, 1957, 18, № 4, 764—784 (итал.)

Приведены сведения о расходе СВ на 1 человека в сутки по различным объектам. Дано описание конструкций септиктенков и бассейнов Имгофа с указанием габаритов применительно к числу обслуживаемых жителей. Указаны основные правила эксплуатации.

**40078. Новейшие системы для очистки сточных вод небольших групп зданий.** Чефалу, Пиконе (Recenti sistemi per lo smaltimento dai piccoli agglomerati. Cefalu M., Picone E. Guggino), Ann. sanità pubblica, 1957, 18, № 4, 837—856 (итал.)

Дано описание аэроакселератора, циркуляционных прудов с искусств. аэрированием, окислительных прудов. Приведены данные о габаритах сооружений применительно к числу обслуживаемых жителей и о строительных и эксплуатационных затратах.

**40079. Системы вторичной очистки сточных вод.** Ипполито, Мендия (Sistemi di trattamento secondario. Ippolito Girolamo, Mendia Luigi), Ann. sanità pubblica, 1957, 18, № 4, 785—836 (итал.)

Приведены общие сведения о методах вторичной очистки СВ. Подробно описаны поглотительные колодцы, система подпочвенного орошения, песчаные фильтры, биофильтры, аэротенки. Указаны требования, принятые официальными органами и рекомендуемые отдельными авторами, а также средние эксплуатационные характеристики.

**40080. Системы очистки сточных вод для сельских местностей.** Сатта, Браччини (Sistemi di smaltimento dei liquami dalle case coloniche. Satta E., Braccini L.), Ann. sanità pubblica, 1957, 18, № 4, 857—868 (итал.)

Описаны различные упрощенные системы септиков.

**40081. Обзор по вопросу очистки промышленных сточных вод в Рейнско-Вестфальском угольном бассейне.** Мюллер-Нёйхаус (Industrielle Abwasserprobleme unter besonderer Berücksichtigung der Verhältnisse im rheinisch-westfälischen Kohlenrevier. Müller-Neuhaus Günter), Glückauf, 1957, 93, № 23—24, 684—694 (нем.)

**40082. Очистка сточных вод нефтеперерабатывающего завода.** Элкин, Гендерсон (Waste treatment at Sun Oil's Sarnia refinery. Elkin Harold F., Henderson Gordon R.), Canad. J. Chem. Engng, 1957, 35, № 3, 129—134 (англ.)

Приведена схема станции. Первая ступень очистки — удаление сульфидов и меркаптанов при помощи дымовых газов. Вторая — окисление фенолов и других органич. примесей активным илом (I). Эффект работы сульфидной колонки: конц-ия сульфидов в СВ, поступающей на колонку (в мг/л): 424—1000, средняя 705; в отходящей 23—174, средняя 63. Аэра-

ционный бассейн имеет цементированные земляные стенки (для предотвращения размыва). Размер (в м): длина 37,5, ширина 20, глубина 3. Установка работает эффективно при конц-ии I 4—6%, pH 6—9, т-ра 21—32°. Работа не нарушается при конц-ии (в мг/л): растворенного и эмульгированного масла 150, фенолов до 200, сульфидов до 50; более высокие конц-ии оказывают влияние на I. При конц-ии (средней в мг/л) в поступающей СВ: сульфидов 55, фенолов 41, в очищ. СВ сульфиды не обнаруживались, фенолы находились в конц-ии 1,9 мг/л.

**40083. Сорбционная очистка сточных вод от органических веществ.** Троянов И. А., Бехер Р. М., Краюхина Н. Н., Шейн С. М., Мышкин Н. П., Когановский А. М., Таран П. Н., Хим. наука и пром-сть, 1957, 2, № 5, 672

Описана схема очистки СВ, содержащих нитро- и хлорпроизводные бензола и фенола, сорбцией активным углем (АУ). Подкисленные СВ пропускают через ряд последовательно соединенных колонок с АУ. По обнаружении проскока первую колонку отключают и направляют на регенерацию, а взамен ее включают отрегенированную колонку в качестве последней. Регенерация АУ осуществляется: а) перегретым паром; при этом органич. в-во отделяется от конденсата и направляется в произ-во, а водн. слой присоединяют к СВ, идущим на очистку; б) р-ром щелочи с последующей промывкой АУ горячей водой; щел. р-ры могут быть непосредственно использованы в произ-ве. Наиболее пригоден АУ марки КАД, емкость которого по трихлорфенолу (I) ~ 15% по весу. При конц-ии I в СВ 0,3 г/л конц-ия его в щел. регенирующем р-ре 3—5%. Конц-ия I в очищ. СВ ≤ 20 мг/л. Снижения емкости АУ за 7 месяцев эксплуатации установки не наблюдалось.

**40084. Окисление тиосульфата и сульфида в водных растворах при аэрации в присутствии пиролюзита.** Когановский А. М., Ровинская Т. М., Таран П. Н., Укр. хим. ж., 1957, 23, № 2, 257—265

Изучался процесс каталитич. окисления разб. водн. р-ров тиосульфата (I) и сульфида (II), а также смеси I, II и сульфита (III), характерной для некоторых СВ анилинокрасочной пром-сти. В качестве катализатора применялся пиролюзит (IV), активированный 10-минутной обработкой 5%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Расход барботируемого воздуха 127 л/час на 200 мл р-ра. Установлено, что при аэрировании 30—35 мин. достигается колич. окисление р-ров I (при конц-ии ≤ 50 мг/экв/л) в сульфат (V) и полиитионаты (VI), не реагирующие с J<sub>2</sub>. Кол-во I, окислившегося в V, составляет ~ 30%. Для увеличения выхода V за счет VI была использована р-ция превращения VI в I в щел. среде. Полученный р-р I может быть вновь окислен в смесь V и VI. В кислой среде окисление несколько ускоряется, в щелочной — замедляется. Скорость окисления р-ров II воздухом в присутствии IV резко возрастает. Совместное окисление смеси I, II и III в присутствии IV протекает интенсивнее окисления отдельных компонентов в результате их взаимодействия (взаимного и с продуктами р-ции). Основным продуктом р-ции является V. II полностью отсутствует. Накоплению VI препятствует взаимодействие с компонентами исходной смеси.

**40085. Проблемы очистки промышленных сточных вод.** Керен, Денке (Abwassertechnische Probleme. Kehren M., Denks H.), Z. ges. Textilind., 1957, 59, № 11, 433—434; № 15, 643—646; № 18, 756—759; № 20, 865—870; № 21, 907—911 (нем.)

В связи с предложенным авторами способом очистки солями Fe (см. РЖХим, 1958, 1802) СВ, содержащих красители (K), поставлены опыты по определению скорости растворения Fe (или перехода его в

гидрат окиси) в природной и дистил. воде и в разведенных к-тах и щелочах. Установлено: в природной воде скорость растворения Fe подчиняется ур-нию р-ции первого порядка с константой скорости  $2,3 \cdot 10^{-2}$  час<sup>-1</sup>; в дистил. воде константа скорости уменьшается до  $5,85 \cdot 10^{-3}$ ; при повышении pH с 3,1 до 7 и с 8,2 до 10,8 скорость растворения Fe равномерно понижается; в интервале pH 7—8,2 наблюдается некоторое ее повышение. Показано, что в дистил. и в воде с жесткостью 2,1 и 4,2 мг-экв/л убыль веса Fe по истечении 1 часа составляет (в % соответственно): 0,58; 1,89 и 2,3. Хлориды сильнее ускоряют процесс, чем сульфаты; 3-валентные катионы ( $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ) сильнее, чем 2-валентные.  $MgCl_2$ ,  $NaCl$  и  $Na_2SO_4$  в конц-ии  $10^{-3}$  моль/л резко ускоряют процесс; дальнейшее повышение их конц-ии до  $5 \cdot 10^{-2}$  моль/л оказывает малый дополнительный эффект. Установлено, что из навески 10 г железных опилок при 10-часовом пребывании в 1 л дистил. воды перешло в р-р при продувании: воздуха 531;  $O_2$  535 г;  $CO_2$  604;  $H_2$  245;  $N_2$  302;  $H_2S$  413 мг Fe (при 18°). Для 20—60° найдена следующая зависимость от т-ры t константы скорости растворения Fe в дистил. воде:  $K = 0,18 \cdot 10^{-2} + 0,02 \cdot 10^{-2} t$ ; то же для  $5 \cdot 10^{-3}$  м  $Na_2SO_4$ :  $K = 3 \cdot 10^{-2} + 0,051 \cdot 10^{-2} t$ . Опыты осветления р-ров K действием металлич. Fe показали, что процесс идет тем быстрее, чем больше конц-ия Fe в р-ре, но при этом в осадок выпадает большее кол-во  $Fe(OH)_3$ . При конц-ии Fe 10 г/л р-р бензопурпурина B 10 (I) обесцвечивается за 1,4 час., при конц-ии 0,5 г/л за 8 час. В 1-м случае в осадке содержится 5,5 мг Fe на 1 мг K, во 2-м 1,45 мг. Замена металлич. Fe суспензией свежеосажденного  $Fe(OH)_3$  снижает эффективность процесса (продолжительность осветления 6—14 час., содержание Fe в осадке 13 мг на 1 мг K). Добавка  $Na_2SO_4$  в конц-ии  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л к р-ру I ускоряет процесс обесцвечивания, но увеличивает содержание Fe в осадке. Повышение т-ры замедляет процесс и повышает расход Fe. Для полного осветления р-ра I потребно 75—80 мг/л  $FeSO_4$  (в пересчете на Fe) или 15 мг/л  $FeCl_3$ ; pH в обоих случаях 5,5—5,4. При повышении pH  $\geq 5,8$  эффект осветления резко снижается; при переходе в щел. область весь I остается в р-ре. Подкисление р-ра резко повышает эффект осветления, позволяя снизить дозы Fe.

Н. Ваксберг

**40086. Сточные воды кожевенного производства.** Лаккенс (The evaluation of tannery wastes. Luckens Mark M.), J. Amer. Leather Chemists Assoc., 1957, 52, № 5, 260—275 (англ.)

Подробно изложена программа исследования и разработки способов обезвреживания СВ с учетом условий их сброса.

З. Лебедева

**40087. Установка для очистки сточных вод кожевенного производства.** Фейкес, Рёт (Ein Bericht über die Entwicklung und den Betrieb der Kläranlage einer Gerberei. Feikes L., Röth E.), Leder, 1957, 8, № 5, 114—117 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Описана схема установки, в которой СВ (расход 4200 м<sup>3</sup>/сутки) проходят пескочловку, сборник-усреднитель (на суточный расход СВ) и обрабатываются р-рами  $FeSO_4$  и  $Fe(HCO_3)_2$ . При этом происходит осаждение сульфидов, извести и белковых в-в, удаляемых в отстойнике (6 час.). Характеристика СВ до и после обработки (соответственно): pH 10,2; 8,0;  $H_2S$  33; —мг/л; окисляемость 2450; 200 мг/л  $KMnO_4$ ; сухой остаток 5500; 2500 мг/л. Очищ. СВ прозрачны, бесцветны, не имеют запаха и могут быть сброшены в водоем. Осадок, выпадающий в отстойнике, подсушивается на иловых площадках. Доза Fe определена по конц-ии  $H_2S$ . Р-р  $Fe(HCO_3)_2$  получают, пропус-

кая часть очищ. СВ через 4-х метровый скруббер с Fe-насадкой с одновременной подачей снизу топочных газов.

М. Лапшин

**40088. Практика очистки сточных вод от производства фруктовых и овощных консервов в Калифорнии.** О'Коннелл (California fruit and vegetable canneries waste disposal practices. O'Connell Wm. J.), Sewage and Industr. Wastes, 1957, 29, № 3, 268—280 (англ.)

Применяется сброс на поля орошения и непосредственно в водоем после первичной и вторичной очистки. Биох. методы не применяются из-за сезонности работы и резких колебаний БПК. Совместная очистка с бытовыми СВ возможна, если БПК смеси  $\leq 450$ —600 мг/л. В противном случае конц. стоки должны быть выделены и подвергнуты предварительно фильтрованию, вакуум-флотации, отстаиванию, аэрированию.

Б. Краснов

**40089. Очистка сточных вод пивоваренного завода.** (Pilot plant will help Burton-on-Trent to treat brewery wastes.—), Munic. Engng, 1957, 134, № 3538, 1315—1316 (англ.)

Описаны построенная опытная установка для биохим. очистки СВ, полученные результаты и краткая программа дальнейших опытов.

А. Кононов

**40090. Комбинированные методы стабилизации жидких и твердых отходов изолированных зданий и небольших поселков.** Фрая-Франджипане (Trattamenti combinati di stabilizzazione dei materiali di rifiuto liquidi e solidi delle case isolate e dei piccoli agglomerati rurali. Fraja Frangipane Eugenio de), Ann. sanità pubblica, 1957, 18, № 4, 969—996 (итал.)

Обзор. Библ. 78 назв.

Н. С.

**40091. Кондиционирование и вакуум-фильтрование осадков сточных вод.** Джентер (Conditioning and vacuum filtration of sludge. Genter Albert L.), Sewage and Industr. Wastes, 1956, 28, № 7, 829—840 (англ.)

Обезвоживанию осадков на вакуум-фильтрах должны предшествовать промывка и коагулирование. При промывке снижается щелочность осадка и расход коагулянта, в качестве которого рекомендуются  $FeCl_3$  и  $Fe_2(SO_4)_3$  иногда совместно с  $Ca(OH)_2$  и  $Al_2(SO_4)_3$ . Для повышения производительности фильтров рекомендуются двухступенчатое сбраживание с промежуточной промывкой; термофильное сбраживание с промывкой; использование смеси  $FeCl_3$  и  $Ca(OH)_2$ . Даны расчеты доз коагулянта.

Л. Гюнттер

**40092. Опыты вакуумфильтрации осадков.** I. Опыты в Хартфорде (шт. Коннектикут). Барон. II. Опыты в Ист-Хартфорде (шт. Коннектикут). Лок. III. Опыты в Говонда (шт. Нью-Йорк). Эдуарде (Vacuum sludge filtration experiences. I. Hartford, Connecticut. Baron Karl H. II. East Hartford, Connecticut. Locke E. A. III.—Gowanda state hospital, Gowanda, New York. Edwards W. L.), Sewage and Industr. Wastes, 1957, 29, № 8, 950—956 (англ.)

I. Для сброженного осадка смеси бытовых и ливневых СВ применены: двукратная промывка осадка одной и той же порцией воды, кондиционирование  $FeCl_3$  и обезвоживание на вакуум-фильтрах (вакуум 550 мм рт. ст.) с шерстяной тканью. При скорости вращения барабана 0,5 об/мин с 1 м<sup>2</sup> поверхности фильтра получалось  $\sim 3,1$  кг/час кека толщиной 3—9 мм при влажности 68% (pH 6,2; доза  $FeCl_3$  1,83%).

С. Конобеев

II. При скорости вращения барабана 1,3 об/мин с 1 м<sup>2</sup> получалось  $\sim 3,2$  кг/час кека толщиной  $\sim 5$  мм при влажности 66% (доза  $FeCl_3$  1,06%).

III. Для кондиционирования осадка применялась



негашеная известь и  $\text{FeCl}_3$  (12—14%). Производительность вакуум-фильтра 66 кг/час на 1 м<sup>2</sup>.

М. Лапшин

**40093. Проблемы сбраживания осадков сточных вод.** Финнеган (Sludge-digester problems. Finnegan H. F.), *Municip. Utilities Mag.*, 1956, 94, № 4, 32, 34, 44, 46 (англ.)

Даны рекомендации по вопросам: защиты от коррозии, устройства систем обогрева метантенков, удаления иловой жидкости, борьбы с образованием пены и корки, эксплуатации сооружений в холодную погоду и др.

Л. Гюнтер

**40094. Изучение перемещения осадка при сбраживании его в метантенке.** Лоффелл (Some studies on the movement of sludge within a digestion tank during the digestion process. Loffell B. L.), *J. and Proc. Inst. Sewage Purific.*, 1955, № 2, 151-169 (англ.)

Исследования проводились на 2 опытных метантенках (цилиндрич. и прямоугольном емкостью по 647 м<sup>3</sup>), загруженных сырым осадком, содержащим Р<sub>2</sub>. Длительность наблюдения 5 суток. Искусств. перемешивание не производилось. Установлено, что характер распределения осадка в метантенке зависит от положения точки его ввода. Схемы различного распределения осадка приведены.

Л. Гюнтер

**40095. Химические способы борьбы с образованием корки в метантенках.** Александер (Chemical control of digester scum. Alexander Aleck), *Sewage and Industr. Wastes*, 1956, 28, № 7, 931-934 (англ.)

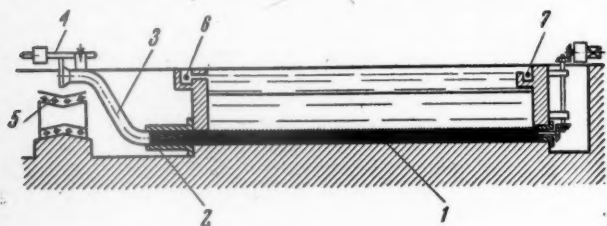
Добавление  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  в иловую жидкость, подаваемую в корку, разрушает последнюю; при этом повышается содержание  $\text{H}_2\text{S}$  в газе. Опыты с применением биокатализаторов и энзимов, синтетич. детергентов и фосфатов не дали положительных результатов. Рекомендуется сочетать хим. и механич. методы.

Л. Гюнтер

**40096 К. Вода в промышленности предметов широкого потребления (текстильная, стекольная и кожевенная промышленность).** Носек (Voda ve spotřebním průmyslu. (Průmysl textilní, sklářský a kožedělný). Nosek Jaromír et al. Praha, SNTL, 1957, 398 s., 27 Kčs) (чешск.)

**40097 П. Усовершенствованный отстойник.** Перрье (Perfectionnements aux bassins de décantation. Perrier Daniel), Франц. пат. 1116438, 8.05.56

Дно отстойника образовано треугольными желобами, идущими вдоль оси. В нижней части каждого желоба находится шнек 1, один конец которого сообщается с приводом, другой — входит в цилиндрич. патрубок 2. Осадок перемещается 1 в 2 и далее в наклонную трубу 3, снабженную автоматич. запорным клапаном 4. Под 4 проходит ленточный транспортер 5. Подача исходной и вывод осветленной воды осуществляется по трубам 6 и 7. Наклон стенок желобов делается таким, чтобы выпадающий осадок соскальзывал на дно желоба. Двигаясь под давлением шнека по 3, осадок отжимается от жидкости. Степень



портер 5. Подача исходной и вывод осветленной воды осуществляется по трубам 6 и 7. Наклон стенок желобов делается таким, чтобы выпадающий осадок соскальзывал на дно желоба. Двигаясь под давлением шнека по 3, осадок отжимается от жидкости. Степень

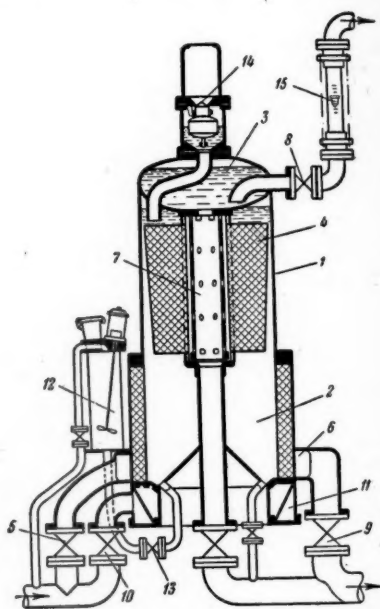
плотности осадка определяется сопротивлением 4, регулируемого находящимся на нем грузом.

**40098 П. Процесс и аппарат для обработки вод и других жидкостей** (Procédé et appareil pour le traitement des eaux et des liquides de toute nature) [Établissements Emile Degremont et Roger Leviel et Paul Croce Spinelli]. Франц. пат. 1115038, 18.04.56

Для обработки питьевых, технич. вод, СВ и других жидкостей методами осаждения и коагулирования смешанную с реагентами воду (В) пропускают через слой взвешенного осадка в осветлителе (О) цилиндрич. формы. Ввод В осуществляется через отверстие в дне О; сетью труб В распределяется по всему сечению О. Равномерность распределения достигается вводом В при высоких скоростях в течение отдельных малых промежутков времени со сравнительно продолжительными интервалами. Работа О автоматизирована. Поплавковый датчик открывает и закрывает задвижку на трубе, подводящей воду.

**40099. Способ и устройство для фильтрования жидкостей.** Зданский (Verfahren und Einrichtung zum Filtrieren von Flüssigkeiten. Zdansky Ewald Arno). Пат. ФРГ 965850, 27.06.57

Аппарат для фильтрования жидкостей, особенно поверхностных вод, через мелкопористую массу типа асбеста или целлюлозы состоит из металлич. цилиндра, средняя часть 1 которого представляет собой камеру фильтрования, нижняя 2 — камеру промывки фильтрующей массы, верхняя 3 — резервуар для профильтрованной воды. Фильтрующая масса нанесена



на радиальнорасположенные вертикальные сетчатые элементы 4. При фильтровании исходная вода через открытый вентиль 5 поступает в кольцевой канал 6 и через решетку проходит в 2, а затем в 1, где фильтруется через мелкопористую массу, расположенную на 4. Профильтрованная вода по трубе 7, поступает в 3 и удаляется через вентиль 8. При промывке 5 и 8 автоматически закрываются и открывается вентиль 9. Вода из 3 входит во внутреннюю полость 4 и смывает мелкопористую фильтрующую массу в 2. Наличие в 2 конусного дна обеспечивает сползание массы к периферии. Промывная вода подается через

вентиль 10 в кольцевой канал 11 и из него через сопла брызгается в 2. При промывке из бака 12 может быть добавлена свежая фильтрующая масса через вентиль 13. Вода от промывки отводится через 9. При возобновлении фильтрования исходная вода поднимается вверх вместе со взвешенной фильтрующей массой, которая оседает на 4. Аппарат имеет воздушный клапан 14 и измеритель расхода фильтрованной воды 15.

Л. Фальковская  
40100 П. Получение питьевой воды. Юда, Мак-Рей (Production of drinking water. Juda Walter, McRae Wayne A.) [Ionics, Inc.]. Пат. США 2752306, 26.06.56

Для обеззараживания воды, получаемой путем электролитического опреснения сильно минерализованных вод, содержащих  $\text{Cl}^-$ , рекомендуется применять  $\text{Cl}_2$ , образующийся в одной из ванн установок.

А. Смирнов  
40101 П. Способ дехлорирования воды (Procédé de déchloration des eaux potables et non potables traitées au chlore gazeux ou à l'eau de chlore et renfermant des résidus de chlore actif) [Veb Farbenfabrik Wolfen]. Франц. пат. 1123478, 21.09.56

Рекомендуется фильтрование через слой гранулированного анионита, напр. фенилендиамин-дифениленформальдегидной смолы.

А. Смирнов  
40102 П. Аппарат для осветления и умягчения воды на холоду. Сибалд (Cold process water softener or coagulator. Sebald Joseph F.) [Cochrane Corp.]. Пат. США 2751346, 19.06.56

Для коагулирования или содо-известкового умягчения воды на холоду предложен аппарат, в котором взаимодействие растворенных в воде солей с вводимыми реагентами происходит в камере р-ции с agitatorом на горизонтальной оси, а выделение выпадающих продуктов р-ции — в осветлителе корридорного типа с наклонными стенками. Уплотнение осадка в осветлителе осуществляется в вертикальных пламоуплотнителях без принудительного отсоса.

В. Клячко  
40103 П. Процесс и устройство для улавливания песка. Бендель (Procédé de dessablage et dessableur pour sa mise en oeuvre. Bendel Henry) [Pista Soc. An.]. Швейц. пат. 321534, 29.06.57

Устройство обеспечивает постоянную скорость движения СВ, не зависящую от их расхода. СВ проходят через цилиндрич. резервуар с конич. днищем, заканчивающимся цилиндрич. коллектором для песка. Вдоль оси резервуара проходит полый стержень, к нижнему концу которого прикреплены горизонтальные перфорированные трубки, служащие для подачи сжатого воздуха. К средней части стержня прикреплены лопасти. Стержень приводится во вращение мотором, обеспечивая аэрирование СВ и их вращательное движение, скорость которого регулируется так, чтоб песок опускался в коллектор, а легкие органич. грубодисперсные примеси оставались суспендированными. Жиры, всплывающие на поверхность, отбрасываются под действием центробежной силы к периферии резервуара и собираются в кольцевой камере. Песок из коллектора отсасывается насосом.

Н. Ваксберг  
40104 П. Аппарат для очистки сточных вод. Марше (Appareil séparateur des pollutions d'eau. Marcheix Marcel). Франц. пат. 1127595, 19.12.56

Очистку СВ производят инжекцией в них пара в резервуаре, разделенном перегородкой на два отсека. Перегородка не доходит до верха резервуара и СВ из первого отсека (ПО) могут переливаться через нее во второй отсек (ВО). Очищ. СВ поступают в нижнюю часть ПО; с противоположной стороны ПО также в нижней его части имеется труба для отвода очищ. СВ. Пар вводится в ПО через сопла, помещен-

ные в цилиндрич. камерах, открытых сверху и, сильно перемешивая СВ, эмульгирует загрязнения, которые при этом всплывают на поверхность и переливаются со СВ через перегородку во ВО, откуда направляются в канализацию. СВ нагреваются паром до  $\sim 100-110^\circ$ . Предусмотрен теплообменник, охлаждаемый СВ, поступающими на очистку. А. Смирнов

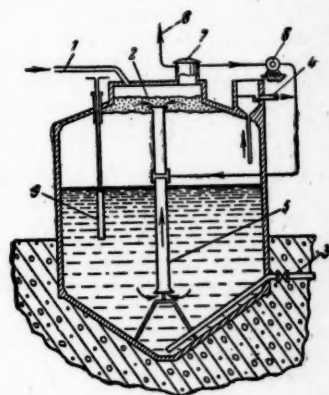
40105 П. Очистка сточных вод газовых заводов. Дейвис, Купер (Treatment of gas works affluent liquors. Davies C. F., Cooper H. G.) [Simon-Carves, Ltd.]. Англ. пат. 727156, 30.03.55

Предлагается выделять СВ ретортного цеха, горячих секций конденсаторов и от обессмоливания газа, отгонять из них  $\text{NH}_3$  и подвергать обесфеноливанью. Из остальных СВ может быть отогнан только  $\text{NH}_3$ , после чего возможен сброс общего стока в канализацию.

А. Иванов  
40106 П. Метантенк (Digesteurs de boues organiques) [Pista Soc. An.]. Франц. пат. 1111189, 23.02.56

Предлагается конструкция метантенка (М), снабженного приспособлениями для подогрева и перемешивания осадка (О).

О подается по трубе 1, заполняя М до уровня 2. Сброженный О удаляется по трубе 3, надлившая жидкость по трубе 4. Для перемешивания О служит вертикальная труба 5, в которую компрессором 6 инжектируется газ из колокола 7, создавая циркуляцию жидкости. Избыток образующегося газа отводится из 7 по трубе 8. Обогрев М производится водой при помощи нагревательного элемента 9.



М. Лапшин

См. также: Анализ:  $\text{Mg}^{2+}$  39371; Fe 39349, 39372; Al 39349;  $\text{Cl}^-$  39417;  $\text{PO}_4^{3-}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  39348; следы элементов 39407; органич. в-в 39416. Св-ва примесей: растворимость  $\text{O}_2$  в соленой воде 38932; окисление  $\text{NH}_3$  озоном 38962; ИК-спектры гуминовых к-т 42096. Физ.-хим. основы технологии: статич. и кинетич. активности сорбентов 39086. Внутрикотловые процессы: разложение NaCl водяным паром 39187; растворимость  $\text{SiO}_2$  и силикатов 38934, 38936; гидролиз монокальцийфосфата 39188. Иониты: синтез 39104; влияние анионов на сорбцию  $\text{Ca}^{2+}$  39106. Коррозия: катодная защита резервуаров 40003. Утилизация и удаление отходов: сульфатные щелока 41862. Аппаратура и к.-и. приборы: напорные фильтры для обработки воды 39937. Нейтрализация СВ 40454. Подготовка воды: дистил. вода 41306; вода для дизелей 39994; учебные опыты по обессоливанию воды 38555

## ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ. САНИТАРНАЯ ТЕХНИКА

Редакторы Н. Ф. Кононов, И. В. Саноцкий

40107. Основные вопросы промышленной гигиены и техники безопасности. Комлош, Такач (Az üzeme-gészségügy és a munkavédelem időszéri kérdései. Komlós István, Takács Kálmán), Bőr-és cipőtechn., 1957, 7, № 4, 97-98 (венг.; рез. русск., нем.)



Основные вопросы охраны труда на предприятиях. Особое внимание уделяется системам промышленной вентиляции цехов. М. Фишбейн

40108. Техника безопасности в химических лабораториях. Часть III—V. Окуда, Кагаку, Chemistry (Japan), 1957, 12, № 2, 36—43; № 3, 42—49; № 6, 39—47 (японск.)

40109. Окраска оборудования в бумажной промышленности. Швейсхеймер (Color in the paper industry. Schweisheimer W.), Paper Ind., 1956, 38, № 8, 673, 682 (англ.)

Рассмотрены причины системы условной окраски оборудования для предупреждения несчастных случаев. Ю. Вендельштейн

40110. Обращение с химическими материалами. Вюльферт (Omgang med kjemikaler. Wulfert K.), Farg. og kjemikal., 1956, 5, № 10, 407—408, 411—412 (норв.)

Описание вредности As и его соединений и техники безопасности при работе с ними. Начало см. РЖХим, 1957, 70739. К. Герцфельд

40111. Предельно допустимые концентрации [вредных веществ, загрязняющих воздух] по данным на 1957 год. Болл, Стокингер, Смит, Купер, Фэрхолл, Рейнхарт, Силвер, Колман (Threshold limit values for 1957. Ball William L., Stokinger H. E., Smith Ralph S., Cooper W. Clark, Fairhall L. T., Reinhart W. H., Silver S. D., Coleman Allan L.), Arch. Industr. Health, 1957, 16, № 3, 261—265 (англ.)

Приведены пороги вредного действия в-в в воздухе рабочих помещений на 1957 г.: газов и паров (157 наименований), токсич. пылей, дымов и туманов (70 наименований), минер. пылей (11 наименований). Кроме того, приведен список предварительных «эксперим.» пороговых конц-ий, включающий 31 в-во. Указанные нормы приняты 19-м ежегодным собранием Американской комиссии правительственных промышленных гигиенистов 20—23 апреля 1957 г. в Сан-Луи. Т. Бржевская

40112. Повреждения глаз при химических работах. 2. Предотвращение и методы лечения. Уайтхед (Eye injuries in chemical works. 2. Prevention and methods of treatment. Whitehead K. P.), Chem. Age, 1957, 77, № 1959, 159—160 (англ.)

Указано, что наибольшую опасность для глаз представляют жирорастворимые соединения; щелочи более опасны, чем к-ты. При поражении глаз рекомендуют орошение их из глазобомбовочных бутылей в течение 10 мин. (физиологич. р-р, вода с добавлением антисептич. в-в, борная к-та, буферные р-ры). Дальнейшая обработка производится на медпункте (орошение в течение 45 мин. из бутылей, осмотр под местной анестезией и др.). Указаны медикаменты, необходимые для лечения хим. поражений глаз на заводском медпункте (в частности, 10—30%-ный р-р сульфациетамида). Часть I см. РЖХим, 1957, 53567. Г. Дикарева

40113. Профилактические меры и лечение повреждений глаз. Швейсхеймер (Recent observations on eye injury and eye protection. Schweisheimer W.), Paper Ind., 1956, 38, № 9, 776 (англ.)

Кратко описаны повреждения и заболевания глаз у работающих в целлюлозно-произ-ве (хим. ожоги, травмы инородными телами, конъюнктивиты); меры первой помощи, лечения и профилактики. М. Беледкая

40114. Методы определения вредных веществ в атмосфере промышленных предприятий в производственных условиях. Диксон (Field tests for toxic substances in industrial atmospheres. Dixon B. E.), Instrum. Practice, 1957, 11, № 6, 598—601. Discuss. 601 (англ.)

Указаны основные требования, предъявляемые к описанным методам: быстрое получение результатов на месте исследования, достаточная надежность, чувствительность, дающая возможность определить половину установленной предельно допустимой конц-ии для данного токсич. в-ва, достаточная точность ( $\pm 20\%$ ), наличие точной инструкции. Описана аппаратура, используемая при данных методах: прибор для получения окрасок на твердом сорбенте, прибор для получения окрашенных р-ров при протягивании воздуха, ручные аспираторы (насос, груша, аспираторная бутылка), механич. аспираторы (водяной и электровакуумный насосы). Указаны способы улучшения качества анализа: применение более совершенных поглотительных приборов, улучшение их качества, использование новых колориметрич. р-ий. Библ. 6 назв. Т. Соловьева

40115. Вредные вещества, образующиеся при крашении тканей. Асцик (Substancje szkodliwe, wytwarzane przy barwieniu tkanin. Aszik Kazimierz), Przem. włókienniczy, 1957, 11, № 5, 251—253 (польск.)

Краткая характеристика хим., физ. и токсич. свойств соединений, применяемых или выделяющихся в процессах крашения ( $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{NaOH}$ , азотолы, азламины,  $\text{HCl}$ , анилин, окислы азота,  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{SO}_2$ ). И. Фодиман

40116. Отравления и профессиональные заболевания в стекольной промышленности. Шмай (Zatrucia i choroby zawodowe w przemyśle szklarskim. Szma Edward), Szkło i ceram., 1957, 8, № 12, 328—331 (польск.)

40117. Проблема радиоактивных отходов в современной технике. Спицын (Problem odpadów promieniotwórczych w technice współczesnej. Spicyn W. J.), Nukleonika, 1957, 2, № 3, 451—464 (польск.; рез. русск., англ.)

Доклад, прочитанный 29 марта 1957 г. в Институте атомных проблем в Варшаве. Кратко излагаются методы отделения и использования продуктов деления  $\text{U}^{235}$ , в первую очередь  $\text{Cs}^{137}$  и  $\text{Sr}^{90}$  (выпаривание, осаждение, концентрирование и др.), а также способы захоронения радиоактивных отходов. Библ. 20 назв. Т. Бржевская

40118. Мероприятия по технике безопасности при использовании радиоизотопов. Дейонге (Algemene voorzorgsmaatregelen bij het gebruik van radioisotopen. De Jonghe P.), Meded. Vlaamse chem. verenig., 1957, 19, № 6, 199—212. Discuss., 212 (флам.; рез. франц.)

Рекомендуется устройство сборников для радиоактивных вод, спускаемых лабораториями и отвозимых далее на централизованные установки по обезвреживанию. Радиоизотопы возможно отвозить адсорбированными на ионообменниках или на буром угле. К. Герцфельд

40119. Определение содержания радиоактивного аэрозоля в воздухе. Нейвирт (Diskontinuierliche Bestimmung des radioaktiven Aerosolgehaltes in Luft. Neuwirth R.), Atompraxis, 1957, 3, № 10, 372—377 (нем.)

Радиоактивность воздуха ( $K$ ) измеряется в  $\text{кюри/л}^3$  и обуславливается содержанием в воздухе радиоактивных частиц размером  $< 1 \mu$ , образующих аэрозоль. Конц-ия аэрозоля измеряется фильтрацией с помощью фильтров, имеющих волокнистую фильтрующую массу, или в электростатич. фильтрах. Радиоактивность уловленных в фильтрах частиц замеряется счетчиками, дающими число импульсов в 1 мин. Определение радиоактивности воздуха производится по ф-ле:  $K = 0,45 \cdot 10^{-12} n/\eta_F QT\eta_D$ , где  $0,45 \cdot 10^{-12}$  — коэф. пересчета величины импульса в 1 мин. в  $\text{кюри/л}^3$ .

$n$  — число импульсов в 1 мин.;  $\eta_F$  — степень улавливания частиц фильтром,  $Q$  — кол-во пропущенного через фильтр воздуха в  $\text{м}^3/\text{мин}$ ;  $T$  — время фильтрации в мин.;  $\eta_D$  — геометрич. фактор счетчика.

Я. Дозорец

**40120. Проблема безопасности и защиты при проектировании реакторов и работе с радиоизотопами.** Сообщение IV. Радиоактивные отходы. Грауль (Sicherheits- und Schutzprobleme bei Reaktorprojekten und Umgang mit Radioisotopen. IV. Mitteilung. Radioaktive Abfälle. Graul E. H.), Atompraxis, 1956, 2, № 8, 275—279; № 9, 314—320 (нем.)

Обзор. Приводятся таблицы относительной активности различных радиоактивных изотопов, периодов их полураспада и специфич. локализации в организме. Подчеркивается, что при проектировании атомных реакторов необходимо большое внимание уделять выбору места строительства и оборудованию для удаления радиоактивных отходов. Т. Бржевская

Рассматривается проблема удаления радиоактивных жидких отходов реакторов и радиохимич. з-дов путем захоронения их в землю. Обсуждаются опубликованные материалы и материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1955 г.). Сообщение III см. РЖХим, 1957, 68044.

В. Левин

**40121. Подводная механическая обработка пластинчатых топливных элементов.** Марш, Хамфрис (Underwater mechanical treatment for plate-type fuel elements. Marsh J. A., Humphreys D.), Nucl. Power, 1957, 2, № 16, 331—333 (англ.)

Описано оборудование, позволяющее производить безопасную для обслуживающего персонала обработку облученных топливных элементов, поступающих из ядерных реакторов. Элементы перевозятся в контейнерах с биологич. защитой и погружаются в бассейны, на дне которого механич. путем от пакета отделяются покровные листы алюминия, после чего урановые пластины передаются на дальнейшую обработку (растворение).

В. Реутский

**40122. Санитарные условия труда и оздоровительные мероприятия при огневом рафинировании меди.** Клейнер А. М., Информ. бюл. Моск. н.-и. ин-та санитарии и гигиены, 1957, № 6-7, 74—75

Установлено, что рабочие основных профессий на медеэлектролитных з-дах подвергаются воздействию лучистого тепла (в среднем  $4-5 \text{ кал}/\text{см}^2/\text{мин}$ ) в течение  $\sim 50\%$  рабочего времени. В зимнее время т-ра воздуха в цехах  $< 8^\circ$  (санитарная норма  $8-15^\circ$  отмечена лишь в 25% наблюдений). В воздухе рабочих помещений обнаружена СО в конц-ях, в 2—3 раза превышающих предельно допустимую,  $\text{SO}_2$  (в среднем  $0,0027 \text{ мг}/\text{л}$ ), в воздухе окиси меди ( $0,0086 \text{ мг}/\text{л}$ ). Заболеваемость рабочих, занятых на огневом рафинировании меди, на 76% (в случаях) и на 65% (в днях) выше общезаводских показателей. Преобладали болезни простудной этиологии. Рекомендовано: усовершенствование технологич. процесса, борьба с излишними тепловыделениями, аэрация, защита от тепловой радиации, рациональная вентиляция и др.

Т. Бржевская

**40123. Санитарно-гигиенические условия труда при обжиге никелевого фаянштейна.** Сакнынь А. В., Информ. бюл. Моск. н.-и. ин-та санитарии и гигиены, 1957, № 6-7, 72—73

При обжиге никелевого фаянштейна (сплав сульфидов никеля) в воздухе рабочих помещений обнаружено  $34,0-717,0 \text{ мг}/\text{м}^3$  пыли, содержащей до 70,7% Ni, до 19,5% Si, 0,8—14,5% свободной  $\text{SiO}_2$ , до 11,9% S, CO,  $\text{SO}_2$  и  $\text{Cl}_2$ . Рабочие подвержены постоянному воздействию высокой т-ры (до  $28,4^\circ$ ), излучения (по-

стоянное  $0,3-0,8$ , периодич.  $5,7 \text{ кал}/\text{см}^2/\text{мин}$  продолжительностью от 40 сек. до 15 мин.), шума (до 80 дБ и более). Показатель заболеваемости рабочих в обжиговых цехах в 1955 г. на 34% выше, чем в целом по з-ду, за счет заболеваний гриппом, ангиной, невралгией, радикулитом. Рекомендовано: рационализация технологии, борьба с запыленностью воздуха, нормализация метеорологич. условий, механизация производственных процессов и др.

Т. Бржевская

**40124. Смертельный случай отравления кадмием.** Хенли (A fatal case of cadmium poisoning. Henly A. A.), Analyst, 1957, 82, № 973, 287—289 (англ.)

Сообщение о массовом отравлении дымом  $\text{CdO}$ , образовавшимся при взрыве  $\sim 1 \text{ кг}$  пропионата  $\text{Cd}$  (I), который сушился в электропечах при начальной т-ре  $\sim 100^\circ$ . Пострадавшие испытывали тошноту, головную боль. После ингаляции  $\text{O}_2$  с  $\text{CO}_2$  все выздоровели, кроме одного, который почувствовал себя больным на следующий день и умер при явлениях тяжелой одышки и кашля через  $5\frac{1}{2}$  дней. Приведено содержание  $\text{CdO}$  в органах, метод анализа, результаты лабор. определения т-ры разложения I (при  $180^\circ$  потеря  $< 0,6\%$  веса, при  $200^\circ$  переход цвета кристаллов I из белого в желтый, ощущение слабого запаха диэтилкетона, который является наряду с  $\text{CdO}$  и  $\text{CO}_2$  нормальным продуктом сухой перегонки; при нагревании I под парафином до  $290^\circ$  кристаллы I чернели).

Т. Бржевская

**40125. Радон и родетвенные ему продукты в рудничном воздухе.** Исследование методов очистки. Колман, Кузнец, Вулрич, Холади (Radon and radon daughter hazards in mine atmospheres — investigations on supplemental control. Coleman Richard D., Kuznetz Howard L., Woolrich Paul F., Holaday Duncan A.), Amer. Industr. Hyg. Assoc. Quart., 1956, 17, № 4, 405—410 (англ.)

С помощью экспери. камеры исследована эффективность методов удаления Rn и продуктов его распада из воздуха: адсорбцией их на активированном угле и алюмосиликате Са и фильтрованием воздуха. Метод адсорбции признан непригодным вследствие малой емкости адсорбентов. Фильтрование дало положительные результаты; лучшие результаты получены при фильтровании воздуха через стеклянное волокно. Библ. 15 назв.

В. Левин

**40126. Прибор для контроля содержания СО в воздухе на газовом заводе.** Ленук (Erfahrungen mit CO-Überwachungsanlagen in einem Gaswerk. Lennuck Bernhard), Gas- und Wasserfach, 1957, 98, № 27, 699—700 (нем.)

Описывается самонирующий и сигнализирующий прибор для определения СО в воздухе помещения, основанный на замере кол-ва тепла, выделяющегося при каталитич. сжигании СО. При конц-ии СО  $> 0,03\%$  включается сигнализация. Приведены схема прибора и данные по его практич. использованию в помещениях сухого и мокрого газгольдеров и газогенераторной станции.

И. Большов

**40127. Безопасная работа с тетрахлорэтиленом.** Аллен (Clean safely with tetrachloroethylene. Allen Henry), Metalwork. Product., 1957, 101, № 52, 2316 (англ.)

Оцениваются свойства и токсичность для человека  $\text{CCl}_2\text{-CCl}_2$ , преимущества его промышленного использования перед другими р-рителями группы хлорированных углеводородов. Обосновывается безопасность применения  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  при соблюдении предельно допустимой конц-ии  $100 \text{ мл}/\text{м}^3$ .

Л. Еловская

**40128. Быстрый метод определения дихлорэтана в воздухе.** Беляков А. А., Научн. работы хим. лабор.



Горьковский. н.-и. ин-т гигиены труда и профболезней, 1957, сб. 6, 47—49

Метод основан на омылении дихлорэтана спирт. р-ром щелочи под небольшим давлением при т-ре кипящей водяной бани с последующим нефелометрич. определением хлора. Продолжительность операции 40 мин., чувствительность метода 0,02 мг дихлорэтана в 5 мл р-ра.

Резюме автора

40129. Определение хлористого винила в воздухе. Гронсберг Е. Ш., Научн. работы хим. лабор. Горьковский. н.-и. ин-т гигиены труда и профболезней, 1957, сб. 6, 50—58

Метод основан на бромировании р-ров хлористого винила в хлороформе р-ром брома в смеси хлороформа и лед. уксусной к-ты в отношении 1:1. Чувствительность определения 0,1 мг хлористого винила в пробе.

Резюме автора

40130. Раздельное определение формальгликоля, этиленгликоля и формальдегида. Гронсберг Е. Ш., Научн. работы хим. лабор. Горьковский. н.-и. ин-т гигиены труда и профболезней, 1957, сб. 6, 69—77

Разработан метод определения формальгликоля (I) в воздухе, основанный на разложении до этиленгликоля (II) и формальдегида (III) с последующим колориметрич. определением по III. Возможно раздельное определение I, II и III по III при совместном присутствии.

Из резюме автора

40131. К вопросу очистки отходящих газов олифового производства от акролеина. Молодовский В. А., Граненова В. П., Колыско Л. Э., Тр. Горьковский. политехн. ин-та, 1957, 13, № 5, 80—84

Акролеин при конц-ии 0,001 мг/л вызывает слезотечение, конц-ия 1,0 мг/л — смертельная. Опытами на оросительных лабор. и ползаводских установках доказана возможность промывки отходящих газов от акролеина. Целесообразно применять водопроводную воду без добавок.

Н. Сурков

40132. К вопросу о состоянии здоровья рабочих, занятых в производстве синтетических жирных кислот и спиртов. Непочатых А. П., Информ. бюл. Моск. н.-и. ин-та санитарии и гигиены, 1957, № 6—7, 81—82

В воздухе рабочих помещений Шебекинского з-да синтетич. жирных к-т и спиртов определены углеводороды (0,5—0,75 мг/л), альдегиды (0,002—0,045 мг/л), кетоны (0,007—0,085 мг/л) и сернистые соединения. У 11,3% обследованных рабочих содержание гемоглобина не превышало 60%, пониженное число эритроцитов (до 4 млн./мм<sup>3</sup>) обнаружено у 37,5%, у 25—30% число лейкоцитов не превышало 5000, лимфоцитоз отмечен у 38,5%. На з-де проведена термоизоляция окислительных колонн, улучшена вентиляция, установлены местные отсосы и др.

Т. Бржевальская

40133. Быстрый полуколичественный метод определения хлорбензола в воздухе. Русских А. А., Научн. работы хим. лабор. Горьковский. н.-и. ин-т гигиены труда и профболезней, 1957, сб. 6, 59—60

Метод основан на получении розовато-бурой окраски при пропускании паров хлорбензола через р-р формальдегида в конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и дает возможность полуколичественно определить ~ 0,2 мг хлорбензола в 50—100 мл воздуха. Продолжительность операции 10—15 мин.

Н. Сурков

40134. Определение *n*-аминосалицилата натрия и *m*-аминофенола при одновременном присутствии их в воздухе. Смирнова В. Г., Научн. работы хим. лабор. Горьковский. н.-и. ин-та гигиены труда и профболезней, 1957, сб. 6, 64—68

Метод определения малых кол-в *m*-аминофенола (I) и *n*-аминосалицилата Na (II) основан на их способности образовывать окрашенные соединения с диазо-

тированным *n*-нитроанилином в щел. среде. Чувствительность метода для I 0,001 мг, для II 0,01 мг в 10 мл р-ра.

Резюме автора

40135. Основные вопросы гигиены труда в производстве гранозана. Русских В. А., Информ. бюл. Моск. н.-и. ин-та санитарии и гигиены, 1957, № 6—7, 76—77

Установлено, что в произ-ве гранозана [смесь 2% этилмеркурхлорида (I) с тальком] в воздухе рабочих помещений содержатся значительные кол-ва металлич. Hg и ее органич. соединений [в основном диэтилртути (II)], превышающие предельно допустимые конц-ии. При нанесении на кожу 16 белых крыс I и II вызывали гиперемии, некроз, явления общетоксич. действия (падение веса, увеличение кол-ва форменных элементов крови). Действие II оказалось более выраженным. В структуре общей заболеваемости работающих на произ-ве I отмечено учащение заболеваний периферич. нервной системы. Рекомендуется герметизация оборудования, усовершенствование вентиляции, механич. очистка от Hg рабочих помещений, меры индивидуальной защиты, соблюдение правил личной гигиены, проведение медицинских осмотров 1 раз в 3 месяца, сокращение рабочего дня до 4 час. и др.

Т. Бржевальская

40136. Материалы к санитарно-гигиенической характеристике условий труда и заболеваемости рабочих завода резино-технических изделий. Рудченко А. В., Курочкина А. Г., Бокан А. Н., Варфоломеева А. Г., Белоконов Л. Н., Данилова В. И., Горянинова Е. Ф., Информ. бюл. Моск. н.-и. ин-та санитарии и гигиены, 1957, № 6—7, 78—80

В воздухе цехов з-да резино-технич. изделий обнаружены пары бензина (0,054—0,81 мг/л), этилацетата (0,25—0,61 мг/л), сернистый газ (0,0016—0,0028 мг/л), органич. соединения (0,27—0,88 мг/л), пыль серы, тиурама, окиси магния, сажи и др. (до 960 мг/м<sup>3</sup>, 91—99% частиц < 2 м) с содержанием связанной SiO<sub>2</sub> до 14,84%. Т-ра в цехах 25—29° зимой и 26—30,4° летом. Тепловые излучения на некоторых участках до 1,5 кал/см<sup>2</sup>/мин. После осуществления герметизации и механизации производственных процессов, изоляции некоторых операций в отдельных помещениях, рационализации вентиляции и введения диспансерного метода медицинского обслуживания рабочих заболеваемость работающих снизилась со 172,1 случая на 100 рабочих в 1953 г. до 90,4 в 1955 г.

Т. Бржевальская

40137. Относительная токсичность дезинфицирующих веществ, пригодных для употребления в целлюлозно-бумажной промышленности. Конкей Карлсон (Relative toxicity of disinfectants available for use in the pulp and paper industry. 1955 and 1956 supplements. Conkey J. H., Carlson John A., Tappi, 1956, 39, № 12, 32A, 34A (англ.))

Приведены конц-ии 42 в-в, убивающие *Aerobacter aerogenes*, *B. mycoides*, *Aspergillus niger*, *Penicillium expansum*. Указанные в-ва могут применяться для дезинфекции. Приведена таблица действующих начал для 41 торгового наименования дезинфектантов, указаны фирмы-поставщики.

Т. Бржевальская

40138. Растворение SO<sub>2</sub> в процессе водной промывки дымовых газов. Чертков Б. А., Теплоэнергетика, 1957, № 12, 61—65

Приводятся данные о растворении SO<sub>2</sub> в воде и р-циях сернистой к-ты в жидкой фазе, полученные при испытании насадочных скрубберов, служивших для охлаждения дымовых газов и очистки их от летучей золы.

И. Лекаев

40139. Тонкая очистка газов от сернистых органических соединений жидкими поглотителями. Бухарева Е. М., Пителина Н. П., Тр. Гос. н.-и. ин-та по пром. и сан. очистке газов, 1957, вып. 1, 63—75

Описывается методика и сообщаются данные лаборатор. исследования эффективности поглощения  $CS_2$  и  $COS$  первичными, вторичными и третичными алкил- и ариламинами. Приводятся результаты поглощения двумя образцами аминов как в чистом виде, так и в смеси со спиртами, минер. маслом и водой. Исследовалась также регенерация  $CS_2$  и  $COS$  из поглотительных р-ров. В качестве газов использовался воздух или азот с добавкой  $CS_2$  или  $COS$  в конц-ии 0,6—20 г/м<sup>3</sup>. Получены степени поглощения > 99,0%. Установлено, что алифатич. амин № 1 в спирт. среде обладает способностью поглощать серу в кол-ве 10—12% от своего веса в виде  $CS_2$  и 3—3,5% в виде  $COS$ . Регенерация  $CS_2$  из поглотительной смеси происходит при 90—98° на 80%. Продукт регенерации содержит 98%  $CS_2$  и 2%  $H_2S$ . Т-ра регенерации  $COS$  90—98°, при этом 100%  $COS$  переходит в  $H_2S$ . Ю. Скорецкий

40140. Современная система удаления тумана, образующегося при окраске. Бергер (Moderne Farbnebelabsauganlage bei der Duisburger Verkehrsgesellschaft AG. Berger Walter), Nahverkehrs-Praxis, 1957, 5, № 10, 315—317 (нем.).

Описывается система вентиляции камер для окраски крупных изделий. Отсос и приток подогреваемого до 20° воздуха производится по горизонтальным или вертикальным каналам, причем скорость его в камере не превышает 0,5 м/сек при 10-кратном обмене. Подаваемый и отсасываемый воздух очищается в висциновых фильтрах. Подобная вентиляция камер позволяет работать в них без защитной маски. Я. Дозорец

40141. Конструкция отдельных узлов пылеулавливающих установок. Веддер (Design tips for dust control systems. Vedder W. O.), Ceramic Age, 1957, 69, № 4, 20—24, 40 (англ.).

Даны эскизы вытяжных колпаков и пылесборников, устанавливаемых на пылящих агрегатах. Рекомендованы скорости воздуха при транспортировке пыли различного состава и приведена конструкция лопастей вентилятора, подвергающихся абразивному действию некоторых пылей. Т. Ряховская

40142. Новый газоанализатор. Ко (Neuartiges Gerät zur chemischtechnischen Gasanalyse. Koh G.) Med.-Markt, 1947, 5, № 10, 383 (нем.; рез. англ., франц., исп.).

Описан переносный прибор для определения токсичных примесей в воздухе, работающий по методу изменения окраски реактива в индикаторной трубке. Для просасывания через трубку определенного объема воздуха она вставляется в гнездо прибора, где имеются приспособления для отламывания запаянных кончиков трубки и герметичного подключения ее к мембранному насосу. Мембранный насос приводится в движение от руки, причем за каждый ход засасывается ровно 50 мл воздуха. Приводится таблица газов и паров, которые можно определять этим прибором. Для этих газов и паров даны максимально допустимые значения конц-ий, безопасные в течение 8-часового рабочего дня. И. Ихлов

40143. Уменьшение запахов, выделяющихся при производстве сульфатцеллюлозы, сжиганием отходящих газов. Де-Хас, Хансен (The abatement of kraft pulp mill odors by burning. De Haas G. G., Hansen G. A.), Tappi, 1955, 38, № 12, 732—738 (англ.).

При использовании хвойного сырья для производства сульфатцеллюлозы дурнопахнущими в-ми (ДВ) являются  $H_2S$ ,  $CH_3SH$ ,  $(CH_3)_2S$  и сернистые соединения, содержащиеся в отходящих и продувочных газах. ДВ обнаруживаются обонянием при содержании их в воздухе 1,1 мг/л. Описывается способ определения малых конц-ий ДВ модифицированным газоанализатором Орса. Для выяснения зависимости выделения ДВ

от условий процесса варки целлюлозы отходящие газы, выделяемые при работе пилотной установки, поглощались р-ром  $NaOH$ , абсорбировавшим  $H_2S$ ,  $CH_3SH$ , частично  $(CH_3)_2S$ . Найдено, что суммарное кол-во  $H_2S + CH_3SH + (CH_3)_2S$  составляет 0,09—1,28 кг/т сухой древесины в зависимости от длительности (3 час.—5 час. 30 мин.) и т-ры (150—182°) варки. В промышленном масштабе изучалась эффективность удаления ДВ из газов окислением газов воздухом в башнях, обработкой хлорсодержащими отходящими газами после отбелки целлюлозы, сжиганием газов в камерной печи. Последний метод дает лучшие результаты, так как при 600—760° практически все ДВ сгорают до  $SO_2$ . Ю. Скорецкий

40144. Характерные свойства горючих газов и жидкостей. Нимц (Merkmale brennbarer Gase und Flüssigkeiten für die Bestimmung von explosionsgeschützten Anlagen. Nimmz E.), Dtsch. Elektrotechn., 1957, 11, № 11, Elektrofertigung, 90—91 (нем.).

Приведены характерные свойства [уд. вес, коэф. испарения (по отношению к эфиру и ацетону), т-ра воспламенения, нижние и верхние пределы воспламенения (в об. % и г/л)] некоторых горючих газов и паров горючих жидкостей. На основании этих свойств можно определить степень опасности обращения с этими в-ми в промышленных установках. М. Фишбейн

40145. Сернистые соединения как источники пожаров. Ожеховская (Siarzki siarkowe źródłem pożarów. Orzechowska Anna), Ochrona pracy, 1957, 11, № 3, 14, 15, 29 (польск.; рез. русск.).

Возникновение пожаров и взрывов на предприятиях нефтеперерабатывающей и коксохим. пром-сти может произойти в результате самовоспламенения легколетучих углеводородов вследствие воздействия  $H_2S$  на металл аппаратуры (А). Исследования показали присутствие  $FeS$ ,  $S$  в осадках, взятых из приемников и ректификационных колонн сырого бензола. В результате окисления  $FeS$  и  $S$  кислородом воздуха выделяющееся тепло может привести к самовоспламенению углеводорода. К профилактич. мероприятиям относятся: тщательная промывка и продувка паром А перед ремонтом или очисткой, вытеснение из А воздуха инертными газами перед ее заполнением, защита внутренней поверхности стенок приемников от образования  $FeS$  и  $S$  с помощью стойких антикоррозионных красок. С. Яворовская

40146. Пожарная опасность жидких котельных топлив. Саутуэрт (Fire hazards of oil fuels for oil fuel heating apparatus. Southworth E.), Instn Fire Engrs Quart., 1957, 17, № 26, 135—140 (англ.).

Классифицируя современные жидкие топлива по т-ре вспышки, котельные топлива относят к классу С, в который входят топлива с т. пл. > 65,6°. Комбинируя 4 сорта котельных топлив, из которых 3 обладают кинематич. вязкостью при 38° в пределах 48,9—86 сст и одно — дистиллятное с вязкостью 2,5 сст, получают продукт с необходимой вязкостью. Установлено, что при правильном хранении и использовании автоматич. аппаратуры для подогрева, перекачки и сжигания котельные топлива не представляют опасности в пожарном отношении. В. Зрелов

40147. Разрушение влагоотделителя кислородного компрессора. Евдокимчик Х. И., Кислород, 1957, № 3, 34—35

Описан случай разрыва влагоотделителя на кислородном компрессоре вследствие поднятия давления выше 250 ат и высказаны соображения о требованиях, которые должны предъявляться при изготовлении, установке и эксплуатации влагоотделителей, монтаже вентилей и предохранительных клапанов, а также об устройстве защиты, отключающей двигатель компрес-



сора от источника питания при превышении максимально допустимого давления.

А. Ровинский  
40148. Различные схемы для кондиционирования воздуха. Леман (Verschiedene Bauformen von Klimaanlage. Lehmann W.), Kältetechnik, 1957, 9, № 11, 349—353 (нем.; рез. англ., франц.)

Автономные аппараты для кондиционирования воздуха (KB) жилищ или служебных помещений являются простыми и надежными, но возможность их применения в пром-сти ограничена. При повышенных требованиях к KB и для промышленных нужд предпочтительнее централизованные установки, у которых размеры воздухопроводов могут быть значительно уменьшены за счет установки камер подсоса вторичного воздуха из охлаждаемых помещений. Выгодным оказывается комбинирование автономных агрегатов KB с централизованным снабжением холодной и горячей водой. Приведены фото нескольких типов автономных агрегатов KB и схемы централизованных установок.

Ю. Скорецкий  
40149. Установка принудительной вентиляции. Бенедиту-Силва (Instalação de ventilação forçada. Benedito Silva Remi), Engenharia, 1956, 14, № 160, 308—318 (порт.)

Приведен расчет систем принудительной вентиляции. Начало см. РЖХим, 58, 8541. Е. Стефановский

40150 К. Физико-химические способы и средства тушения пожаров на судах. Поляков В. Д. М., «Морск. транспорт», 1937, 236 стр., илл., 9 р. 60 к.

40151 Д. Материалы по гигиенической характеристике производственной пыли редких металлов — тантала и ниобия. Егоров Ю. Л. Автореф. дисс. канд. мед. н., 1-й Моск. мед. ин-т, М., 1958

40152 С. Вещества, вредные для здоровья людей. Предельно допустимые концентрации вредных веществ в воздухе, окружающем рабочее место (Substancje szkodliwe dla zdrowia ludzkiego. Najwyższe dopuszczalne stężenia w mg/l w powietrzu otaczającym stanowiska robocze). Польск. стандарт Z-04030, 1956

40153 С. Метод быстрого определения содержания двуокиси серы в воздухе (Szybka metoda oznaczania zawartości dwutlenku siarki w powietrzu). Польск. стандарт Z-04039, 1957

40154 С. Метод быстрого определения содержания паров фенола в воздухе (Szybka metoda oznaczania zawartości par fenolu w powietrzu). Польск. стандарт Z-04044, 1957

40155 С. Метод быстрого определения содержания аммиака в воздухе (Szybka metoda oznaczania zawartości amoniaku w powietrzu). Польск. стандарт Z-04041, 1957

40156 П. Материалы для защиты от рентгеновских, бета- и гамма-лучей (Produit protecteur contre les rayons X, bêta, gamma et autres) [Cordoual]. Франц. пат. 1119926, 27.06.56

Предложены материалы для защиты от рентгеновских,  $\beta$  и  $\gamma$ -лучей. В состав материала входят одна или несколько синтетич. смол (I): полиэтилен, поли-

стирол, поливинилхлорид и др. К I добавляют соединения тяжелых металлов (II): Ba, Hg, Tl, Bi, Pb и др. Смесь I и II наносят на основу: ткань, металл, дерево, бумагу и др. или готовят трехслойный продукт: основа, слой смеси I и II и слой I с добавкой пигмента. Хорошими защитными свойствами обладает, напр., смесь (в г): поливинилхлорид 1500, диоктилфталат 1000, PbO 7000, уайт-спирит 500. Смесь наносят на ткань, сушат и переводят в гель нагреванием в туннельной печи при 150—160°.

С. Яворовская  
40157 П. Устройство для пылеулавливания и поглощения дымов (Dispositif de dépoussiérage et, en particulier, d'absorption des fumées) [Miofiltre Séva (Soc. d'Exploitation et de Vente d'Automobiles et Accessoires)]. Франц. пат. 1122639, 11.09.56

Предлагаемое устройство (У) для очистки от пыли и улавливания дымов из отходящих газов промышленных установок помещается в верхней части дымовой трубы. У состоит из турбины, вращающейся внутри камеры, внутренняя поверхность которой омывается водой. Очищаемые газы поступают в камеру вдоль ее вертикальной оси и выходят из камеры через ее боковые отверстия. У снабжено парообразователем с подачей пара на лопасти турбины для агломерации высокодисперсных твердых частиц. В комбинации с циклонным пылеуловителем У дает высокую степень очистки газов.

С. Яворовская  
40158 П. Способ устранения запахов и дымов. Бриссон-де-Ларош (Procédé pour la suppression des odeurs et des fumées. Brisson de Laroche Charles-Ernest-Marie-Joseph de). Франц. пат. 1122367, 5.09.56

Для дезодорации воздуха и для устранения дыма в помещениях предлагается распылять в воздухе небольшие кол-ва хлористого алкилдиметилбензиламмония (алкил —  $C_nH_{2n+2}$  с числом атомов С от 8 до 16), который способен вызывать флокуляцию частиц дыма, пыли и микроорганизмов. Хлопья, содержащие частицы дыма или пахучего в-ва, оседают и воздух очищается от дыма или запаха.

К. Бокарев  
40159 П. Способ тушения пожаров. Эккельман, Фергусон (Fire extinguishing process. Eckelmann Luis E., Ferguson George E.) [Pyrene Manufacturing Co.]. Пат. США 2758656, 14.08.56

Предложен способ тушения пламени, образуемого при горении смеси легких порошкообразных металлов (Li, Mg, Al) с жидкими углеводородами нефти, заключающийся в том, что на горящую поверхность наносится путем разбрызгивания слой полного эфира фосфорной к-ты и каких-либо ароматич. соединений, напр. дифенил-моно-(орто-фенилфенилен)-фосфат.

М. Фишбейн

См. также: Обработка радиоактивных отходов 40169. Цемент и бетон для экранирования атомных реакторов 40482. Действие отбеливающих средств на кожу рабочих текстильной пром-сти 16069Бх. Анализ мочи у лиц, работающих с растворителями 15814Бх. Установка кондиционирования воздуха в пищевой пром-сти 41310. Препарат для придания огнестойкости текстилю 42040. Огнезадерживающие краски 41659. Применение силиконовых смол для теплостойких покрытий 41678

# ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ (Часть 2)

## ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ ЯДЕРНОЙ ТЕХНИКИ

Редакторы В. И. Елинек, В. Д. Матвеев

40160. Урановая промышленность во Франции. Мойал (Die Uranindustrie in Frankreich. Moyal Maurice), Z. Metallkunde, 1957, 48, № 9, 522—526 (нем.; рез. англ.)

Обзор. Описаны месторождения U во Франции, на Мадагаскаре и во Французской Африке. Приведены способы получения и обработки руд, а также очистки U-соединений. Руды с содержанием U < 0,2% подвергают первичной переработке на месте. Полученные концентраты транспортируют на з-д в Буше. Переработка более богатых руд и концентратов производится кислотнo-содовым способом с последующими очисткой U экстракцией трибутилфосфатом и осаждением  $UO_4$ . Затем  $UO_4$  переводят нагреванием в  $UO_3$ , восстанавливают  $UO_3$  газообразным  $NH_3$  до  $UO_2$ , брикетируют  $UO_2$  и обрабатывают брикеты  $UO_2$  HF-газом, восстанавливают  $UF_4$  до U металл. Са. Описано также фторирование  $UO_2$  40%-ным водн. р-ром HF. Во Франции получают U 99,999%-ной чистоты. В. М.

40161. Уран в Южной Африке. Холз (Uranium in South Africa. Holz Peter), Nuclear Engng, 1957, 2, № 20, 457—460 (англ.; рез. франц., нем., исп.)

В настоящее время в Южной Африке действуют 17 крупных установок по произ-ву U из отходов, получаемых при переработке золотосодержащих руд. Дано краткое описание технологии и экономики. В 1956 г. в Южной Африке произведено 4400 т  $UO_2$ , в 1957 — 6000 т. Л. Херсонская

40162. Свойства урана. Гинье (Quelques données théoriques sur les propriétés de l'uranium. Guinier A.), Métaux (corros.-inds), 1957, 32, № 382, 225—234 (франц.)

В связи с проблемами, возникающими при эксплуатации ядерных реакторов, дан обзор свойств урана. Библ. 10 назв. В. Левин

40163. Производство урана. Эрбер (The production of uranium. Erber Günter), Mech. World and Engng Res., 1957, 137, № 3459, 471—473 (англ.)

Обзор. Способы извлечения U из различных руд, методы его концентрирования. Библ. 3 назв. Л. Херсонская

40164. Двухокись урана для элементов ядерных реакторов. Хауснер, Милс (Uranium dioxide for fuel elements. Hausner H. H., Mills R. G.), Nucleonics, 1957, 15, № 7, 94—103 (англ.)

Обзор.  $UO_2$  как топливо для ядерных реакторов. Способы произ-ва обогащенной (относительно  $U^{235}$ ) и не обогащенной  $UO_2$ , ее физ.-хим. свойства. Способы произ-ва керамич. элементов из  $UO_2$ , пригодных для использования в реакторах. Оболочки для элементов из  $UO_2$ . Библ. 104 назв. Л. Херсонская

40165. Торий, его свойства и характеристика. Белл (Thorium — its properties and characteristics. Bell I. P.), Nuclear Engng, 1957, 2, № 19, 418—422 (англ.; рез. франц., нем., исп.)

Обзор. Физ. и механич. свойства Th в связи с использованием его в качестве горючего в реакторах. Отношение металл. Th к  $H_2O$ , жидким металлам, газам и твердым в-вам, с которыми он может соприкасаться в реакторах. Механич. обработка Th. Влияние облучения нейтронами на механич. свойства Th. Преимущества Th как ядерного горючего перед U. Библ. 18 назв. Л. Херсонская

40166. Химические продукты, образующиеся при работе ядерного реактора. Часть I. Диздар (Hemiski proizvodi rada nuklearnog reaktora. I. Dizdar Zdenko), Tehnika, 1957, 12, № 3, Hem. ind., 11, № 3, 33—38 (сербо-хорв.; рез. англ.)

Обзор. Хим. продукты, выделяющиеся в ядерных реакторах (Pu, продукты распада, радиоизотопы). Значение Pu; его хим., физ. и ядерные характеристики; токсичность. Анализ положения Pu в периодической системе и соответственно — некоторые особенности физ.-хим. свойств актинов. Условия образования Pu в ядерных реакторах и принципы его извлечения. Библ. 6 назв. Л. Херсонская

40167. Металлические материалы для атомных реакторов и их производство. Ниси, Кагаку, Chemistry (Japan), 1957, 12, № 7, 545—554 (японск.)

40168. Металлический цирконий — вспомогательный материал для реактора на урановом горючем. Дитрих (Zirkonmetall, ein Hilfsstoff für Uranbrenner. Dietrich Alfred), Aus Heimat, 1957, 65, № 9—10, 173—175 (нем.)

Обзор. Руды и технология произ-ва металл. Zr. Быстрый рост произ-ва Zr в связи с его использованием в ядерной технике. Мировой выпуск Zr (без Hf) составляет в настоящее время 1000 т в год при стоимости 15 долларов за 1 кг. Л. Херсонская

40169. Обработка радиоактивных отходов. I. Миками, Ом дэнки дзасси, Ohm. Electr. Mag., 1957, 44, № 14, 1653—1659 (японск.)

Обзор. Библ. 7 назв. В. Матвеев

40170. Очистка трибутилфосфата дистилляцией над щелочами. Лейн (Tributyl phosphate purification by distillation over alkalis. Lane E. S., Repts Atomic Energy Res. Establ., 1957, N C/M140, 4 pp.) (англ.)

Приведены результаты исследований по очистке трибутилфосфата (I), применяемого при получении плутония, путем дистилляции под вакуумом. В качестве критерия чистоты I была принята проба с 0,1 н. р-ром  $KMnO_4$ ; последний быстро восстанавливается продажным I, но очень медленно восстанавливается очищ. I. При дистилляции продажного I, проводившейся при давл. 10—20 мм рт. ст. и t-ре выше 100°, жидкость сильно дымилась, темнела и наблюдалось заметное ее термич. разложение, ускоряющееся при наличии кислотности. Исходный I, имеющий кислотность 0,1 н., подвергали предварительной очистке промывкой равным объемом насыщ. р-ра  $NaHCO_3$  водой и сушкой безводн.  $Na_2SO_4$ . Безводный I отгоняли при давл. 10—15 мм рт. ст. После двух последовательных разгонок этого дистиллята получали чистый I постоянного состава. В опытах по дистилляции продажного I в присутствии  $Na_2CO_3$ , NaOH, CaO или пирофосфата Na не получался продукт требуемой степени чистоты. Механизм действия щел. в-в в процессе дистилляции заключается в связывании образующихся при дистилляции I к-т, присутствие которых ускоряет термич. разложение I. В. Коган

40171 П. Способ извлечения урана. Лонг, Бейлс, Де-Хейвен (Process for recovery of uranium. Long Ray S., Bailes Richard H., De Haven Eugene S.) [United States Atomic Energy Commission]. Пат. США 2761758, 4.09.56

Патентуют способ извлечения U из кислых фосфатных р-ров (напр., получаемых при произ-ве суперфосфата) и  $H_3PO_4$ , содержащих обычно ~300 г/л  $H_3PO_4$  и ~100 мг/л  $UO_3$ . В исходном р-ре U восстанавливают металл. Fe до 4-валентного состояния.



Затем к р-ру добавляют при энергичном перемешивании  $\text{SbCl}_3$ , тартрат-Sb или предпочтительно  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (возможно применять металл. Sb, при этом исключается необходимость в предварительном восстановлении). С образующимся осадком практически полностью соосаждается U. Эффективность выделения U в сурьмяный осадок (CO) повышается с увеличением кол-ва добавляемой Sb и повышением активности перемешивания. Увеличение т-ры снижает полноту осаждения U. CO отделяют от р-ра, идущего на дальнейшую переработку. В одном из вариантов из CO извлекают фосфат менее чем стехиометрич. кол-вом р-ра  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  или NaOH. Обогащенный U осадок затем обрабатывают дополнительным кол-вом одного из указанных реагентов. При этом U переходит в р-р, а остающаяся в осадке  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  возвращается в цикл. Содержание U в CO может быть повышено также выщелачиванием фосфата р-ром  $\text{Na}_2\text{S}$  или избытком NaOH. Во 2-м варианте для обработки CO применяют р-р  $\text{NH}_4\text{OH}$  или  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , взятый в кол-ве, большем стехиометрич., и переводят в р-р одновременно значительную часть фосфата и U. Выделение U из аммиачного р-ра осуществляют, снижая pH р-ра к-той, либо отгоняя из р-ра  $\text{NH}_3$ . Богатый U  $\sim 12\%$   $\text{U}_3\text{O}_8$  осадок отделяют от р-ра. Р-р насыщают отогнанным ранее  $\text{NH}_3$  и обрабатывают известью, осаждавая  $\text{CaHPO}_4$ , после отделения которого аммиачный фильтрат возвращают в цикл. Отогнанный  $\text{NH}_3$  может непосредственно возвращаться на выщелачивание CO. В этом случае после отделения осадка U к р-ру добавляют  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и, упаривая смесь, выделяют  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ . CO может быть растворен в конц. HCl; полученный р-р, в свою очередь, используют для выделения U, содержащегося как в фосфатном, так и в солянокислом р-рах. Приведена технологич. схема.

Л. Херсонская

**40172 П. Вакуумное рафинирование урана.** Мейстер (Process of vacuum refining uranium. Meister George) [United States Atomic Energy Commission]. Пат. США 2756138, 24.07.56

Загрязненный примесями образец металл. U помещают на фильтр-решетку, расположенную внутри тигля (Т). Через отверстие в дне Т сообщается с расположенной под ним изложницей (И). Т и И заключены в оболочку из жароупорного материала, напр. жаростойкого стекла (марки «Vycor») с т. пл.  $\sim 1500^\circ$ , внутри которой создается высокий вакуум. Образец нагревают до плавления; при этом летучие примеси выделяются из металла и конденсируются в холодной части установки над Т. Расплавленный металл через фильтр стекает в И, а нелетучие примеси остаются в Т. В И металл охлаждают, вводя внутрь оболочки инертный газ. Снаружи оболочка охлаждается интенсивным воздушным потоком. Приведена схема установки.

Л. Херсонская

**40173 П. Очистка соединений циркония с помощью ионообменной смолы.** Аояги [Kogé гидзюпунтё]. Японск. пат. 4318, 24.06.55 [Chem. Abstrs, 1957, 51, № 21, 17119 (англ.)]

Zr-соли образуют комплексы со щавелевой к-той (I) в водн. р-ре, ввиду чего ионы других металлов можно удалить из водн. р-ров Zr-солей, применяя I и ионообменную смолу. Пример: 1,2 г  $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$  (II), содержащего 10%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , растворили в 100 мл воды и добавили 1,5 г I. Р-р пропустили через колонку с амберлитом IR-120 со скоростью 0,3—0,5 мл/мин. При чистоте исходного II 88% получили 99,8%-ный II; потери  $\text{ZrO}_2$  составили 0,4%. Патентуется также очистка  $\text{ZrO}_2$ .

Г. Рабинович

**40174 П. Отделение гафния от циркония.** Листер, Данкан (Separating hafnium from zirconium.

Lister Bryan Alfred Jack, Duncan James Francis). Пат. США 2759793, 21.08.56

Соль Zr, напр.  $\text{ZrOCl}_2$ , загрязненную Hf (0,2% от веса Zr), растворяют в 1—2 н. минер. к-те ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$ ), получая 0,01—0,1 М р-р. Такой р-р пропускают через колонку с катионитом типа сульфированного полистирола, напр. «Дауэкс-50» или «Энкарб-225». Затем производят десорбцию Zr 0,8—1,5 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . При этом собирают первые порции элюата (Э), содержащего основную массу (98—99%) Zr. В окислах, осаждаемых из этого Э, содержится  $< 0,01\%$  Hf. Hf десорбируют со смолы разб. водн. р-ром щавелевой к-ты или 0,05%-ным водн. р-ром HF. Во втором варианте процесса загрязненную Hf Zr-соль растворяют в 0,8—1,2 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и пропускают полученный р-р через колонку с таким же катионитом. Р-р, вытекающий из колонки и содержащий Zr без примесей Hf, собирают отдельно. Десорбция оставшегося на смоле Zr проводится также 0,8—1,2 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Содержание Hf в получаемом Э  $\sim 0,05\%$ . После десорбции всего Zr десорбируют Hf так же, как и в первом варианте.

Л. Херсонская

**40175 П. Способ разделения ниобия и тантала.** Уилхелм, Керриган (Process of separating tantalum and niobium values from each other. Wilhelm Harley A., Kerrigan James V.) [United States of America as represented by the United States Atomic Energy Commission]. Пат. США 2767047, 16.10.56

Для разделения Nb и Ta исходным материалом служит кислый р-р фторидов этих элементов. Из этого р-ра при комнатной т-ре экстрагируют Ta несмешивающимся с водой органич. р-рителем, в молекулу которого входит O и  $> 5$  атомов C. В качестве экстрагентов применяют: трибутилфосфат, изоамиловый спирт, метил-п-тексилкарбинол, окись мезитила, диизопропилкетон, циклогексанон, изофоран. Кислотность исходного р-ра максимально 6,5 М и оптимально 0,4 М по HF. Совместное присутствие другой минер. к-ты повышает экстракцию Ta и снижает экстракцию Nb. Наиболее эффективна 4—6 М HCl. Могут применяться также  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{HClO}_4$ . В процессе экстракции большая часть примесей Si, Sn, Ti, Mn, Zr и Hf остается в водн. фазе. Пример. 25 мл р-ра фторидов Nb и Ta 3 М по HCl и 0,4 М по HF с молярным соотношением  $\text{Ta}_2\text{O}_5 : \text{Nb}_2\text{O}_5 = 55,6 : 44,4$  обрабатывают равным объемом трибутилфосфата. В органич. фазе соотношение  $\text{Ta}_2\text{O}_5 : \text{Nb}_2\text{O}_5 = 93,85 : 6,15$ , в водн. — 3,8 : 96,2.

Л. Херсонская

**40176 П. Легкий контейнер для радиоактивных материалов.** Браун, Гарден (Low weight container for radioactive materials. Browne Howard J., Garden Nelson B.) [United States Atomic Energy Commission]. Пат. США 2743372, 24.04.56

Предложена конструкция контейнера (К) для транспортировки радиоактивных материалов с высоким уровнем активности. Это устройство, обеспечивающее максим. безопасность, состоит из 3 расположенных друг в друге К. Наружный К (НК) представляет собой тонкостенную конструкцию кубич. формы, состоящую из корпуса с прикрепленной и охватывающей его по периферии крышкой. Внутри НК располагается относительно толстостенный закрытый промежуточный К (ПК) грушевидной формы. Этот К наполнен из защитного материала, в частности металл. U. Состоит ПК из корпуса и опирающейся на него крышки; ПК жестко крепится спец. раздельным устройством к стенкам НК, располагаясь от них на определенном расстоянии. Раздельное приспособление состоит из опоры для основания корпуса ПК и устройства для крепления его крышки. Соприкасающиеся поверхности корпуса и крышки ПК снаб-

жены концентрич. желобками и выступами, что предотвращает радиацию в плоскости разреза. Толщина стенок ПК изменяется обратно пропорционально квадрату расстояния от центра до внешней поверхности стенок НК, и в частности максимальна вдоль главной оси куба НК и минимальна вдоль диагонали, проведенной через его углы. Это обеспечивает примерно одинаковый уровень радиации во всех точках внешней поверхности НК. В канале, выполненном в теле ПК, расположен внутренний закрытый К, имеющий цилиндрич. форму. В нем непосредственно находится радиоактивный источник. Л. Херсонская

См. также: Отходы ядерных реакторов 40117

## ЭЛЕМЕНТЫ. ОКИСЛЫ.

## МИНЕРАЛЬНЫЕ КИСЛОТЫ, ОСНОВАНИЯ, СОЛИ

Редакторы В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширева

### Серная кислота, сера и ее соединения

40177. Сера и ее производство. — (Sulphur and its production. —), Mining J., 1957, 249, № 6360, 48—49 (англ.)

Обзор по США и другим странам: сырье, способы добычи S, получение S из природного и других газов, пиритов и т. д., способы очистки S. Г. Рабинович

40178. Изучение пирротина. I. Горючесть пирротина. II. «Первоначальное уменьшение в весе». Маруяма (Studies on pyrrhotite. I. Combustibility of pyrrhotite. II. «The first decreasing change in weight». Maruyama Masuteru), Sci. Repts Res. Insts Tohoku Univ., 1953, Ser. A5, 208—217; 1954, A6, № 2, 115—124 (англ.)

I. Исследованы р-ции, сопровождающие горение, и связь их с т-рой. Пирротину свойственна низкая горючесть (благодаря слабой воспламеняемости) и малые скорости р-ции превращения в окись и сульфат; с измельчением пирита горючесть его падает. Т. воспл. 405°, т-ра образования сульфата 405—550°. Скорость образования окиси значительно меньше, чем у пирита.

II. С помощью исследования р-ций горения пирита и термич. кривых искусств. пирротина (I), содержащего различного кол-во серы, изучен механизм так называемого первоначального уменьшения в весе, т. е. резкого падения в весе маленьких кусочков природного I при нагревании до ~405°. Сделан вывод, что это явление вызывается быстрым сжиганием структурного компонента FeS<sub>2</sub> с образованием окиси и разложением сульфата, образованного при низких т-рах.

Величина первоначального уменьшения в весе поэтому больше величины изменения веса, вызванного окислением FeS<sub>2</sub>. Установлено, что при смешении с пиритом воспламеняемость и скорость р-ции образования окислов значительно увеличивается. При смешении с 40—50% пирита I становится горюч почти при тех же условиях, что и пирит. Р. Хмельницкий

40179. Пять способов очистки вулканической серы. Бенитез (Five ways to refine volcanic sulphur. Benitez Fernando), Engng and Mining J., 1956, 157, № 6, 96—98 (англ.)

Описаны способы извлечения S из пористой вулканич. породы, испытанные и применяемые в Чили. 1. Флотация (выход S 85%) с последующей выплавкой S из концентрата (80—90% S) в автоклаве с помощью водяного пара; продукт содержит 99,5% S; остаток, содержащий 30—40% S, возвращается на флотацию; при добавлении к пару смачивающих в-в содержание S в остатке уменьшается. 2. Выплавка S во вращающихся автоклавах. 3. Дистилляция S при 444,6°

с получением серного цвета. 4. Агломерация с 91—99%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: сухой флотационный концентрат (75% S) нагревается до 135°, полученная пульпа обрабатывается к-той в течение 1 часа, причем пустая порода агломерируется и отделяется на фильтрах от жидкой S. 5. Экстракция S с помощью CS<sub>2</sub>. В условиях Чили наиболее выгоден 1-й способ, однако стоимость получаемой S выше, чем при получении ее по способу Фраша — выплавкой ее из пластов над соляными куполами при помощи перегретой воды. Г. Рабинович

40180. Оборудование Chemical Construction Corporation для производства контактной серной кислоты. Хиран, Кэмикару энджинирингу, Chem. Engng, 1957, 2, № 4, 314—316 (японск.)

40181. Термические проблемы обжига пирита в печах в псевдооживленном состоянии. Хвалибург (Zagadnienia cieplne pirotowych pieców fluidyzacyjnych. Chwalibóg H., Przem. chem., 1957, 13, № 6, 319—324 (польск.)

40182. Кинетика горения односернистого железа в кипящем слое. Малец А. М., Хим. наука и пром-сть, 1957, 2, № 4, 530—531

Определения скорости горения FeS (получен прокаливанием флотационного колчедана в токе N<sub>2</sub> при 800—850°) с размером частиц 0,17—0,25 мм в псевдооживленном слое при разных т-рах показали, что при т-ре < 532° процесс протекает в кинетич. области, при 532—647° — в переходной области, а при т-ре > 647° — в диффузионной области. Г. Рабинович

40183. Циклонные теплообменники для подогрева шихты в производстве серной кислоты из сульфата кальция. Акерман, Жураковский (Cyklonowe wymienniki ciepła dla podgrzewania wsadu piecowego w produkcji kwasu siarkowego z siarczanu wapnia. Akerman K., Zurakowski S.), Przem. chem., 1956, 12, № 8, 427—433 (польск.; рез. русск., англ.)

Описаны циклонные теплообменники (ЦТ), устанавливаемые на з-де H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и цемента в Визове (Польша), которые будут работать по следующей схеме: газы после вращающейся печи проходят последовательно 3 ЦТ и 1 батарейный циклон (БЦ) и подаются газодувкой в кислотное отделение. Шихта движется противотоком к газам; она загружается в газопровод перед входом в 3-й (по ходу газов) ЦТ; теплообмен между газами и шихтой в отдельном ЦТ происходит при проточке. Уловленная в 3-м циклоне шихта из конич. части ЦТ через дозирующее устройство поступает в газопровод перед входом во 2-й ЦТ и т. д. Уловленная в БЦ пыль и нагретая шихта из 1-го ЦТ поступают в печь. Т-ры нагрева шихты и охлаждения газов (до 300° на входе в электрофильтр) можно регулировать подачей части газов из печи непосредственно в БЦ. Приведены расчеты теплового баланса установки ЦТ и кол-ва печных газов, показывающие, что при установке ЦТ ввиду экономии топлива и уменьшения кол-ва печных газов повысится конц-ция SO<sub>2</sub> и увеличится производительность печи и кислотного отделения. Библ. 9 назв. Г. Рабинович

40184. Уменьшение потери напора в башне с насадкой при промывке [серной кислоты]. J. Sulphuric Acid Assoc. Japan, 1957, 10, № 8, 313—315 (японск.; рез. англ.)

В результате отложений на насадке сульфата Fe сопротивление одной из башен (в произ-ве H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) возросло до 78 мм вод. ст. После промывки водой при 30—40° сопротивление уменьшилось до 8 мм вод. ст. Операцию промывки осуществляют периодически, соединив башни в систему промывки. Ю. Петровский

40185. Контрольно-измерительные приборы на сернокислотном заводе. — Рюсан, J. Sulphuric Acid Assoc. Japan, 1957, 10, № 10, 405—410 (японск.; рез. англ.)



Приведены разработанные на основе многочисленных исследований типовые схемы контроля и автоматизации произ-ва  $H_2SO_4$  с применением стандартных приборов.

Г. Рабинович  
40186. Процессы и установки для регенерации отработанной кислоты. Части 3, 4, 5. Слейд. (Processes and plant for spent acid reclamation (3, 4, 5). Slade Frank H.), Chem. Prod., 1957, 20, № 10, 408—411; № 11, 467—470; № 12, 507—510 (англ.)

Приведены схемы и описание работы следующих установок. 1. Установки Кемико для расщепления  $H_2SO_4$ , отработанной при процессе алкилирования (в произ-ве высокооктанового бензина) и содержащей (в %):  $H_2SO_4$  85—90,  $H_2O$  2—4, углеводородов 6—10, с последующей переработкой  $SO_2$  в контактную  $H_2SO_4$ . 2. Вакуум-выпарной установки Свенсона для концентрирования  $H_2SO_4$ , отработанной в произ-ве вискозного шелка, с кристаллизацией  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ . 3. Установки для переработки травильных р-ров с кристаллизацией Fe-сульфата: а) «Rollskristaller» Цана — врашающегося кристаллизатора с охлаждением воздухом; б) вакуум-испарительной системы Лурги; в) двухступенчатой системы «Нордак» с погружным горением. Приведены графики: растворимость  $FeSO_4$  в  $H_2SO_4$  различной концентрации при различных т-рах; диаграмма равновесия в системе  $FeSO_4-H_2SO_4-H_2O$ ; уд. вес р-ров с различным содержанием  $FeSO_4$  и  $H_2SO_4$  при 55 и 15°. 4. Вакуум-концентраторов Симонсон — Мантуса, применяемых для концентрирования  $H_2SO_4$  в нефтяной пром-сти. Библ. 8 назв. Часть II см. РЖХим, 1958, 36780. Г. Рабинович

40187 С. Кислота серная техническая. (Produkty nieorganiczne. Kwas siarkowy techniczny). Польск. стандарт С-84051, 1955

#### Азотная промышленность

40188. Химический комбинат в Мазингарбе. Бедом (Les usines chimiques de Mazingarbe. Bed home), Mines, 1957, 12, № 3, 259—282 (франц.)

Комбинат включает цеха: разделения воздуха и коксового газа по способу глубокого охлаждения Клода с получением  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $3H_2 + N_2$ -смеси,  $CH_4$  (80—90%) -фракции,  $C_2H_4$ -фракции ( $C_2H_4$  30—35%,  $C_2H_6$  10—15%,  $C_3H_6$  2—3%, остальное  $CH_4$  и  $N_2$ ); получения синтетич.  $NH_3$  (220 т/сутки) по способам Клода и Казале (650 ат, отличается дополнительными  $NH_3$ -холодильником-конденсатором высокого давления и  $NH_3$ -холодильной установкой); получения 55%-ной  $HNO_3$  (абсорбция в 6 башнях под давл. 2,15 атм, первые 2 башни имеют по 2 секции, каждая со своим циклом орошения); получения контактной  $H_2SO_4$  (12 т/сутки 60° Вё), с использованием  $H_2S$ , разбавленного  $CO_2$ , выделяющегося при регенерации р-ров после очистки коксового газа  $NH_3$ -водой; получения  $NH_4NO_3$  (33,5% N) и известковоаммиачной селитры (20% N); получения нитрофосфата 20—20—0, удобрения 12—12—16 и  $Ca(NO_3)_2$  по способу азотнокислотной экстракции фосфоритов; конверсии  $CH_4$ -фракции в присутствии  $H_2O$ -пара с чистым  $O_2$  (с получением газа для синтеза  $CH_3OH$ ) или обогащенным воздухом, с последующей конверсией CO и очисткой полученного  $H_2$  в установке глубокого охлаждения для получения газа для синтеза  $NH_3$ ; получения синтетич.  $CH_3OH$  (под давл. 400—500 ат) с ректификацией для выделения  $n$ -пропанола и изобутанола и переработкой  $CH_3OH$  в другие органич. продукты. Кроме того, комбинат включает произ-ва ряда углеводородов. Приведены 12 схем и 27 фотографий. Г. Рабинович

40189. Производство аммиака из хвостовых газов завода каталитического реформинга. Арнольд Диксон (Ammonia from catformer tail gas. Arnold I. H., Dixon W. T.), World Petrol, 1956, 27, № 1, 46—50; Oil and Gas J., 1955, 54, № 30, 90, 93—95, 97 (англ.)

См. РЖХим, 1956, 72234.  
40190. Получение сульфата гидразина из мочевины. Кубала (Otrzymywanie siarczanu hydrazyny z mocznika. Kubala Jerzy), Zesz. nauk. Politechn. slaskiej, 1957, № 12, 97—106 (польск.; рез. русск. нем.)

Исследовано влияние: щелочности, кол-ва  $NaOCl$ , солей  $Mn^{+2}$ , желатин, ренозы S (в-ва небелковой структуры, увеличивающего вязкость р-ра) т-ры и порядка прибавления реагентов на выход  $N_2H_4$  при получении его из мочевины. Разработаны правила получения в лабор. масштабе  $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$  из мочевины. Библ. 11 назв. Г. Рабинович

40191 К. Аналитический контроль производства азотной промышленности. М., Госхимиздат, 1957. Вып. 3. Контроль на газодувной станции и в отделениях очистки и разделения коксового газа. 144 стр., илл., 5 р. 50 к. Вып. 4. Контроль в цехе разделения воздуха. 91 стр., илл., 3 р. 90 к.

40192 С. Азотная кислота концентрированная техническая (Produkty nieorganiczne. Kwas azotowy techniczny stężony). Польск. стандарт С-84037, 1957 (польск.)

40193 П. Синтез цианистого водорода. Хатано, Аидо, Симидзу [Когё гидзюунитё]. Японск. пат. 2664, 11.04.56

Для ускорения синтеза HCN из  $HCO \cdot NH_2$  (I), повышения процента выхода и чистоты HCN, процесс разложения I под вакуумом совмещают с сорбцией его водой или разб.  $H_2SO_4$ . Операцию проводят в абсорбционных колоннах с последующей отгонкой и охлаждением HCN обычным методом. Пример. В помещенную в электропечь кварцевую трубку диам. 17 мм, длиной 75 см засыпают 30 см<sup>3</sup> порошка Fe-Si-сплава, затем трубку нагревают под вакуумом (150 мм рт. ст.) до 500° и пропускают I (газ) со скоростью 15 г/час, получают HCN (газ) (выход по отношению к I 90%); неразложившийся I отделяют от HCN. HCN (газ) пропускают через абсорбционную колонку с кольцами Рашига. В колонку сверху подают 20%-ную  $H_2SO_4$  при 10° со скоростью 410 г/час. Давление в колонке 150 мм рт. ст.; из нижней части колонки отбирают р-р  $H_2SO_4$ , содержащий ~ 2% HCN. Через этот р-р продувают водяной пар и отгоняют HCN, затем его охлаждают в холодильнике до 80°.  $H_2$  и  $CO_2$ , не абсорбированные  $H_2SO_4$ , удаляют из колонны насосом. Выход HCN (90%-ной чистоты) 8 г/час или 90% от содержания его в р-ре  $H_2SO_4$ . Дана схема установки. В. Зломанов

40194 П. Способ получения цианистого водорода из формамида. Таката, Табэ, Носима, Кояма [Нитто какаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 3533, 25.05.55

Цианистый водород (I) получают из формамида (II) с применением в качестве катализатора и материала для реакционной аппаратуры алюминиевой латуни (АЛ) или алюминиевой бронзы (АБ) с повышенным содержанием Al. Эти материалы не активны по отношению к побочным р-циям и ускоряют основную р-цию образования I; кроме того, они устойчивы к коррозии, высокой т-ре и в течение процесса не теряют своей механич. прочности. Предлагаемый способ обеспечивает непрерывный процесс получения I с хо-

рошым выходом. Состав АЛ (в %): Cu 76,0—80,0, Al 1,5—3,0, As 0,02—0,03, Si 0,2—0,5, Sb 0,01—0,08, Pb + Fe ≤ 0,65, остальное Zn. Состав АВ (в %): Al 8—9, Ni 2—3, Fe 2—5, Mn 0,5—2, остальное Cu. При пропускании через аппарат из АЛ или АВ 50 мл в час (~56,5 г) II при 580° получают 29—32 г в час I. При непрерывном процессе в течение 400 час. средний выход I 89—90%.

В. Каратаев  
40195 П. Способ получения цианистоводородной кислоты. Инаба, Фудзисэ, Мицунага, Ёсибаяси, Кондо [Тоё коацу когё кабусики кайся]. Японск. пат. 3534, 25.05.55

HCN (I) получают из смеси углеводородов (У) (метан, этан, пропан), NH<sub>3</sub> и O<sub>2</sub> в отсутствие катализатора при 1000°, при отношении молей NH<sub>3</sub> к числу атомов углерода У, равном 1,5—2, и отношении молей У к O<sub>2</sub> равном 0,5—1,5. Смесь газов зажигают, причем т-ра при горении не поднимается выше 1000°; время пребывания газа в пламени 0,1 сек. Получают I и одновременно CO и H<sub>2</sub>, которые могут быть использованы. Пример. Смесь газов предварительно нагревают до 150° и пропускают со скоростью (в мл/мин): NH<sub>3</sub> 225, CH<sub>4</sub> 428 и O<sub>2</sub> 402 через керамич. сосуд с внутренним диам. 20 мм, нагретый до т-ры воспламенения смеси (~1000°). Получают I с выходом 45,6% относительно взятого NH<sub>3</sub> или 80,2% относительно прореагировавшего NH<sub>3</sub>.

К. Каратаев  
40196 П. Способ получения гидразина. Фрутигер (Verfahren zur Herstellung von Hydrazin) [Fritz Frutiger]. Швейц. пат. 311798, 15.02.56

Способ получения N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> р-цией гипохлорита щел. металла и NH<sub>3</sub> отличается тем, что NH<sub>3</sub> добавляют в 2 ступени: в 1-ю — в виде газа, во 2-ю — в виде горячего водн. р-ра. Процесс проводят при т-ре ≤ 120° под давл. ≤ 20 атм.

Г. Рабинович

#### Остальные элементы, окислы, минеральные кислоты, основания, соли

40197. Производство и применение перекиси водорода. Вада, Караку когё, Chem. Ind. (Japan), 1957, 8, № 11, 1008—1013 (японск.)

Обзор. Библ. 39 назв.

40198. Номограмма разбавления раствора каустической соды. Дейвис (Dilution of caustic soda solution. Processing and engineering data. Davis D. S.), Chem. Process., 1957, 20, № 2, 214 (англ.)

Номограмма для определения т-ры 50%-ного водн. р-ра NaOH в зависимости от т-ры исходного 73%-ного р-ра NaOH и т-ры воды, применяемой для разбавления.

Н. Ширяева

40199. Свойства концентрированной морской воды, не содержащей магния и кальция. Ивата (Iwata Shigeo), Нихон сию-гаккайси, Bull. Soc. Salt Sci., Japan, 1957, 11, № 4, 185—189 (японск.; рез. англ.)

Образцы морской воды освобождали от Mg<sup>2+</sup> и Ca<sup>2+</sup>, после чего упаривали до различных конц-ий. Для таких р-ров при давл. 1,1 атм определены т-ры кипения и уд. вес, вязкость и поверхностное натяжение для т-р 20—96°. Для т-р кипения эти величины получили путем экстраполяции. Все найденные характеристики сопоставили с аналогичными параметрами обычных рассолов, содержащих такое же кол-во Cl. Установлено, что те и другие р-ры характеризуются одинаковыми т-рами кипения. Уд. вес морской воды, обработанной описанным способом, больше, а вязкость — меньше, чем у обычного рассола.

Л. Херсонская

40200. К улучшению качества поваренной соли за счет добавок солей трехвалентного марганца. Влияние многоатомных спиртов. Суги, Симидзу,

Сакураи (Sugi Jiro, Shimizu Kazuo, Sakurai Teruo), Нихон сию-гаккайси, Bull. Soc. Salt Sci., Japan, 1957, 11, № 4, 197—203 (японск.; рез. англ.)

В предыдущей статье (см. РЖХим, 1957, 63901) сообщалось о высоком качестве поваренной соли, которая была получена при концентрировании рассола, содержавшего небольшие кол-ва соли Mn и поверхностноактивного агента типа эфира жирной к-ты. В настоящем сообщении указывается, что добавки небольших кол-в многоатомных спиртов (сorbitола, манита, глицерина), одновременно с введением солей Mn и поверхностноактивных агентов, предотвращает окклюзию соединений Fe.

Л. Херсонская

40201. Феррит натрия. Осипов Л., Иевиньш А., Вайваде А., Zinātn. raksti. Latv. Univ., Уч. зап. Латв. ун-т, 1957, 15, 225—235

Описан способ получения Na<sub>2</sub>O·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (используемый в ферритном методе произ-ва каустич. соды) из смеси NaNO<sub>3</sub> и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Наиболее чистый продукт получают из смеси, содержащей NaNO<sub>3</sub> 35,48% и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 64,30%. Тигель со смесью помещают в печь при комнатной т-ре и нагревают до 900° с выдержкой 15 мин. Библ. 17 назв.

Н. Ширяева

40202. К вопросу охлаждения нерастворившегося остатка с помощью воздуха. Карстен (Beitrag zur Kühlung von Löserückstand mit Hilfe von Luft. Karsten Otto), Kali und Steinsalz, 1957, 2, № 4, 109—120 (нем.)

Исследован процесс охлаждения остатка, не растворяющегося при переработке сырых калийных солей. Для процессов ступенчатого, противоточного и прямоточного охлаждения приведены тепловые расчеты и таблицы, показывающие расход охлаждающего воздуха различной влажности и кол-во образующегося пара, примеры расчетов различных производственных процессов охлаждения нерастворимого остатка. Описаны варианты процессов охлаждения в холодильном барабане, при свободном падении в башне, на рамном фильтре и в неподвижном тонком слое.

Л. Херсонская

40203. Рост потребления магния в химии и металлургии. Бьорк, Джордж (Mg. Chemical/metallurgical uses grow. Bjork C. K., George P. F.), Chem. and Engng News, 1957, 35, № 46, 72—76 (англ.)

Обзор. Сплавы Mg с другими металлами. Рост потребления Mg в металлургии, органич. и неорганич. хим. технологии. В 1955 г. в США израсходовано 61 тыс. т металлич. Mg, из них >10 тыс. т израсходовано на произ-во Ti, Mg-термич. способом.

Л. Херсонская

40204. Получение гидроокиси магния из карбида кальция и хлорида магния. Такасима, Фудзимото, Нихон сию-гаккайси, Bull. Soc. Salt Sci., Japan, 1957, 11, № 2, 102—105 (японск.; рез. англ.)

Изучен метод получения Mg(OH)<sub>2</sub> по р-ции: CaC<sub>2</sub> + MgCl<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O → C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> + Mg(OH)<sub>2</sub> + CaCl<sub>2</sub>. Определено влияние т-ры, конц-ии MgCl<sub>2</sub> и примесей на скорость образования C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> и фильтруемость осадка Mg(OH)<sub>2</sub>.

В. Матвеев

40205. О переходе серных и фосфорных соединений из шихты в карбид кальция при плавке в дуговой печи. Крылов В. Н., Ершов В. А., Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, 1957, вып. 43, 68—71

Содержание примесей в CaC<sub>2</sub> зависит не только от состава шихтовых материалов, но и от режима плавки, от литража получаемого CaC<sub>2</sub>. Для исследования этого явления были проведены опытные плавки с различными соотношениями CaO/C в шихте, на различных режимах. В качестве шихтовых материалов использовали: нефтяной кокс, мрамор, известь. Коэф.



перехода ( $k_p$ ) фосфора из углеродистого материала в карбид изменяется в широких пределах. Содержание фосфора в карбиде постоянно растет с литражом. Улетучивание серы из углеродистого материала составляет ~50% и от режима мало зависит. Библ. 6 назв. Н. Ширяева

**40206.** Предпосылки к обогащению труднообогатимых фосфоритных руд месторождения Кара-Тай. Борисов В. М., Хим. пром.-сть, 1956, № 1, 13—19

Методом измерения электрокинетич. потенциала исследовалась адсорбция флотационных реагентов на доломите и фосфорите. В нейтр. среде изотермы адсорбции олеата натрия для обоих минералов проходят симбатно, что указывает на невозможность их флотационного разделения без регуляторов. Жидкое стекло лишь незначительно повышает селективность адсорбции. В кислой среде происходит десорбция олеата-иона с поверхности фосфорита, лучшие результаты дает  $H_3PO_4$ . При 1 г/л  $P_2O_5$  ионы водорода, адсорбируясь на фосфорите и апатите, полностью прекращают адсорбцию олеата-иона. Флотационные опыты, проведенные как на смеси минералов, так и на руде, подтверждают возможность извлечения из хвосты флотации фосфорсодержащих минералов с удовлетворительным показателем селективности. Библ. 7 назв. Л. Барский

**40207.** Номограмма для определения плотности концентрированных растворов бромистого цинка. Дейвис (Densities of concentrated solutions of zinc bromide. Processing and engineering data. Davis D. S.), Chem. Process., 1957, 20, № 4, 84 (англ.)

**40208.** О коллекторном действии некоторых пенообразователей при флотации цинковой обманки. Илаксин И. Н., Хажинская Г. Н., Изв. АН СССР. Отд. техн. н., 1956, № 9, 121—123

Исследовалось влияние различных дозировок (от 30 до 745 г/т) минского масла и соснового масла на флотацию неактивированной медным купоросом цинковой обманки ксантогенатами различных спиртов в нейтр. и известковой средах. Вспениватели обладают коллекторными свойствами в отсутствие ксантогенатов, а также усиливают коллекторные свойства ксантогенатов при повышенных дозировках (~300 г/т). Дальнейшее увеличение дозировок вспенивателей уменьшает извлечение минерала (ИМ). Адсорбция ксантогената на минерале (измерялась методом меченых атомов) практически не изменяется при действии вспенивателей как в нейтр., так и в известковой среде, причем ИМ в известковой среде (3 кг/т CaO) увеличивается в 5 раз при дозировке минского масла 570 г/т. Библ. 5 назв. Л. Барский

**40209.** Исследование процессов адсорбции и десорбции борной кислоты и буры поливиниловым спиртом. Исибаси, Эми, Нагасэ (Ishibashi Masayoshi, Emi Koichi, Nagase Susumu), Нихон сию-гаккайси Bull. Soc. Salt Sci., Japan, 1957, 11, № 1, 44—50 (японск., рез. англ.)

Исследовалось влияние т-ры, присутствия соли и к-ты на адсорбцию борной к-ты и буры поливиниловым спиртом. Б. Сумм

**40210.** Галодирование и извлечение германия из углей в поле ультразвуковых волн. Посев Б. И., Мельникова А. Н., Эльпинер И. Е., Изв. АН СССР. Отд. техн. н., 1957, № 9, 90—95

Процесс галодирования углей протекает значительно быстрее в поле ультразвуковых волн, чем в обычных условиях. Бромирование угля, напр. протекает в 160 раз быстрее под действием ультразвуковых волн по сравнению с бромированием угля без озвучивания и позволяет выделить 50—100% Ge, содержащегося во взятой навеске угля.  $CCl_4$  оказывает каталитич. действие на процессе выделения Ge. Опыты

показывают, что при определенных условиях удается экстрагировать из углей Ge без одновременного галодирования. Н. Ширяева

**40211.** Номограмма для определения плотности концентрированных растворов фосфорной кислоты. Дейвис (Density of concentrated phosphoric acid solutions. Processing and engineering data. Davis D. S.), Chem. Process., 1957, 20, № 4, 86 (англ.)

**40212.** Сохранение динамического баланса. Чилтон (Keeping a dynamic balance. Chilton Cecil H.), Chem. Engng, 1956, 63, № 5, 256, 258 (англ.)

Обзор. Перспективы сохранения и дальнейшего увеличения спроса на Cl (I) и NaOH (II) в США. Выпуск и спрос для них близко сбалансирован. Вступлению в эксплуатацию новых установок по произ-ву I и II хотя и создаст в течение ближайших двух лет слабый избыток I и больший избыток II, но не приведет к серьезному переснабжению. Приведены факторы, ведущие к сохранению спроса I и II. И. Аксельрод

**40213.** II. Восстановление окиси железа и железных руд сажиным углеродом при условии, что процесс ведется под вакуумом и реагирующие вещества не соприкасаются друг с другом. Курчатов М. С., Докл. Болг. АН, 1956, 9, № 4, 37—40 (рез. нем.)

Проведены опыты, позволяющие судить о механизме восстановления железных руд и окислов Fe твердым C. В реакционную трубку установки (РЖХИМ, 1957, 12348) в двух различных лодочках помещались навески окисла или руды и сажи. В системе при 200 создавался вакуум  $1 \cdot 10^{-2}$ — $1 \cdot 10^{-3}$  мм рт. ст., после чего т-ра поднималась до 1040—1160°. В зависимости от процентного соотношения  $Fe_2O_3$  и сажи процесс восстановления проходил на 31,4—41,5%, если лодочка с окислом стояла первой в направлении вакуумирования, и соответственно на 29,5—56,4% при обратном расположении лодочек. Продолжительность опытов 10—11 час. Установлено, что в описанных условиях, когда образование CO незначительно, процесс восстановления идет главным образом за счет диссоциации окисла Fe, ускоряющейся вследствие активированной адсорбции  $O_2$  на твердом C. Л. Херсонская

**40214.** Восстановление высших окислов железа графитом и древесным углем с добавками  $Na_2CO_3$  и  $K_2CO_3$ . Лисняк С. С., Татиевская Е. П., Чуфаров Г. И., Докл. АН СССР, 1957, 116, № 4, 656—659

Окись железа получают прокаливанием гидроокиси сначала при 500°, а затем при 800°. Магнитную окись получают окислением губчатого железа  $CO_2$  при 800°. Восстановители — графит и древесный уголь (бerezовый) дробят и прокаливают без доступа воздуха при 1180° в течение 2 час., после чего вакуумируют при 1100° в течение 10—20 час. Добавки — х. ч.  $Na_2CO_3$  и  $K_2CO_3$  — предварительно просушивают при 110—120°. Исходную смесь готовят тщательным перемешиванием и совместным растиранием окисла (77%) и графита или угля (23%). К приготовленной смеси добавляют порошкообразные  $Na_2CO_3$  и  $K_2CO_3$  в кол-ве 1% по отношению к окислу. Опыты проводили в вакууме с непрерывной откачкой газообразных продуктов р-ции. Было установлено, что при 750° скорость восстановления окиси железа древесным углем была выше, чем в случае восстановления графитом даже при т-ре 850°. Добавки  $Na_2CO_3$  и  $K_2CO_3$  в случае восстановления древесным углем при 700° незначительно увеличивают скорость процесса. В опытах по восстановлению графитом при 850° эффект ускорения больше. Восстановление магнитной окиси железа древесным углем начиналось при 800°, а графитом при 950°. Добавки  $Na_2CO_3$  и  $K_2CO_3$  увеличивают скорость восстановления  $Fe_2O_4$  обоими видами углей. Библ. 9 назв. Н. Ширяева

40215 С. Селитра натриевая техническая (Produkty nieorganiczne. Saletra sodowa techniczna). Польск. стандарт С-84023, 1957 (польск.)

40216 С. Гидрофосфат натрия (Produkty nieorganiczne. Fosforan dwusodowy techniczny). Польск. стандарт С-84020, 1956

Стандарт на технич.  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . В. Елинек

40217 С. Дигидрофосфат натрия технический (Produkty nieorganiczne. Fosforan jednosodowy techniczny). Польск. стандарт С-84019, 1956 (польск.)

Стандарт на технич.  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

40218 С. Калий серноокислый (Siran daralný). Чехосл. стандарт CSN 685366, 1957

Стандарт на  $\text{K}_2\text{SO}_4$  «чистый» и «чистый для анализа». В. Матвеев

40219 С. Калий метабисульфит для фотографии (Pyrosiřičitan draselný pro fotoúčely). Чехосл. стандарт CSN 685267; 1957 (чешск.)

Стандарт на  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$  для черно-белой фотографии. В. Матвеев

40220 С. Реактивы. Калий хлористый (Odczynniki. Chlorek potasowy). Польск. стандарт С-80079, 1956 (польск.)

40221 С. Медь уксуснокислая (Octan mědnatý). Чехосл. стандарт CSN 686551; 1957 (чешск.)

Стандарт на  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  «чистую» и «чистую для анализа». В. Матвеев

40222 С. Реактивы. Ртуть (Odczynniki. Rteć). Польск. стандарт С-80080, 1956 (польск.)

40223 С. Нитрат ртути (Odczynniki. Azotan rtęciowy). Польск. стандарт С-80082, 1956 (польск.)

Стандарт на реактив  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . В. Елинек

40224 С. Сульфат железа гидратированный (Odczynniki. Siarczan żelazowy uwodniony). Польск. стандарт С-80078, 1957 (польск.)

Стандарт на реактив  $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

40225 С. Карбонат никеля основной (Odczynniki. Zasadowy węglan niklawy). Польск. стандарт С-80560, 1957 (польск.)

Стандарт на реактив  $\text{NiCO}_3 \cdot \text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

40226 С. Сульфат никеля (Odczynniki. Siarczan niklawy). Польск. стандарт С-80076, 1955 (польск.)

Стандарт на реактив  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

40227 С. Хлор жидкий (Produkty nieorganiczne. Chlor ciekły). Польск. стандарт С-84036, 1956 (польск.)

Стандарт на жидкий хлор, полученный электролизом водн. р-ров хлоридов и сжиженный под давлением. В. Елинек

40228 П. Метод выпаривания растворов перекиси водорода. Швембергер (Process of vaporization of hydrogen peroxide solutions. Schwemberger John G.) [Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2751338, 19.06.56

Предложен метод выпаривания р-ров  $\text{H}_2\text{O}_2$  в пленочном выпарном аппарате (А). При этом для увеличения коэф. теплоотдачи от теплообменной поверхности к пленке, последняя непрерывно турбулизируется с помощью мешалки, которая вращается со скоростью нескольких тысяч об/мин. А состоит из кипя-

тика 1, сепаратора 2, паровой рубашки 3 и мешалки 4, имеющей несколько плоских продольных лопастей 5. Подача р-ра  $\text{H}_2\text{O}_2$  производится по трубе 6. Все части А изготовлены из нержавеющей стали. За-

зор между ребрами лопастей и внутренней стенкой А должен быть меньше толщины пленки; практически зазор составляет 0,5—1,8 мм. Концентрированный р-р отводится из нижней части А через штуцер 7. С целью понижения т-ры кипения выпаривание ведется под вакуумом. Б. Сумм

40229 П. Получение хлоритов щелочных металлов восстановлением с помощью двуокиси серы. Амацу, Исихара, Хадзама, Акабаяси [Ниссан кагаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 5164, 27.07.55 [Chem. Abstrs, 1957, 51, № 22, 18505 (англ.)]

При получении  $\text{NaClO}_2$  из  $\text{NaOH}$  и  $\text{ClO}_2$  в качестве восстановителя применяют  $\text{SO}_2$ . Пример. 170 г 12,8%-ного р-ра  $\text{NaOH}$  и 500 мл бензола перемешивали при 10—15° и пропускали через смесь  $\text{ClO}_2$  (разб.  $\text{N}_2$  до конц-ии 10%) с избытком  $\text{SO}_2$ . В водн. фазе получили (г на 100 мл):  $\text{NaClO}_2$  8,34,  $\text{NaClO}_3$  0,44,  $\text{NaCl}$  0,34,  $\text{NaOH}$  2,44 и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  7,80. Г. Рабинович

40230 П. Способ получения хлорида закисной меди в форме расплава. Битнер (Verfahren zur Herstellung von schmelzförmigen Kupfer (I)-chlorid. Bittner Friedrich) [Deutsche Gold- und Silber-Scheidanstalt vormals Roessler]. Пат. ФРГ 1000361, 27.06.57

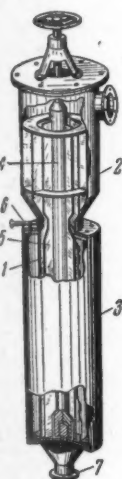
$\text{CuCl}$  получают непосредственно из тонкоизмельченной металлич.  $\text{Cu}$  и  $\text{Cl}_2$ -газа при 450—800°. Процесс проводят в шахтной печи с хлоростойчивой футеровкой и хорошей теплоизоляцией. Отношение рабочего диаметра печи к ее высоте колеблется от 1:2 до 1:4.  $\text{Cl}_2$  и порошок  $\text{Cu}$  подают в печь в таких кол-вах, которые обеспечивают полное связывание  $\text{Cl}_2$  в  $\text{CuCl}$ . Расплавленную  $\text{CuCl}$  из нижней части печи непрерывно выводят через сифон и быстро охлаждают в условиях, исключающих контактирование с влагой воздуха. Если применяют частично окисленную  $\text{Cu}$ , к  $\text{Cl}_2$  добавляют  $\text{HCl}$  или соединение, образующее с  $\text{Cl}_2$   $\text{HCl}$  при т-ре р-ции. Во избежание нарушений процесса, вследствие недостаточной теплоизоляции печи или повышенной теплоотдачи, рекомендуется предварительный подогрев  $\text{Cu}$  до т-ры ~ 400°. Л. Херсонская

40231 П. Получение окиси магния из доломита с помощью азотной кислоты. Киппе (Verfahren zur Herstellung von Magnesia aus Dolomit mittels Salpetersäure. Kippe Otto). Пат. ФРГ 1000360, 27.06.57

В пат. ФРГ (см. РЖХим, 1956, 7321) дан способ получения  $\text{MgO}$ , по которому из р-ра доломита (Д) в  $\text{HNO}_3$  вначале выделяют чистую  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  (I), а затем из фильтрата (при добавлении обожженного Д) — I, загрязненную  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Эта загрязненная большим кол-вом  $\text{SiO}_2$  I непригодна для получения высококачественных огнеупоров. Для снижения конц-ии  $\text{SiO}_2$  рекомендуется не отфильтровывать 1-й осадок чистой I перед введением обожженного Д. В частности, к 3 л  $\text{HNO}_3$  (уд. в. 1,23) постепенно прибавляют 1 кг Д, содержащего 20%  $\text{MgO}$ , 31,5%  $\text{CaO}$  и 1,2%  $\text{SiO}_2$ ; нерастворимый осадок отфильтровывают. К р-ру при интенсивном перемешивании добавляют 1,2 л 25%-ного  $\text{NH}_4\text{OH}$  и пропускают 300 г газообразного  $\text{NH}_3$ . К полученной суспензии чистой I добавляют гашеный обожженный Д. Осадок отделяют на нутч-филтре, промывают и прокачивают. Образующаяся  $\text{MgO}$  (308 г) содержит 3,1%  $\text{SiO}_2$ , в то время как после выделения 1-го осадка I получается продукт с 6%  $\text{SiO}_2$ . Л. Херсонская

40232 П. Получение карбоната магния. Кавабэ. Японск. пат. 5322, 30.07.55 [Chem. Abstrs, 1957, 51, № 22, 18507 (англ.)]

$\text{Mg}(\text{OH})_2$ , содержащий < 2%  $\text{CaO}$ , суспендировали в р-ре, содержащем (в г на 100 мл):  $\text{NaCl}$  8,64,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  2,60,  $\text{KCl}$  1,24,  $\text{MgCl}_2$  1,11 и  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$  1,66. Выпал тяжелый  $\text{MgCO}_3$ , а  $\text{CaCO}_3$  перешел в колл. состояние.





После 30 мин. выдержки при 35—40° отфильтровали  $MgCO_3$ , содержащий  $<0,0014\%$   $CaCO_3$ .

Г. Рабинович

**40233 П. Способ разделения растворимых смесей неорганических соединений. Зак, Будан** (Verfahren zum Trennen löslicher Gemische anorganischer Verbindungen. Sack Karl, Budan Gerhard) [Wintershall A.-G.] Пат. ФРГ 952890, 22.11.56

Разделение смесей растворимых неорганич. соединений из их ненасыщ. р-ра в одном или нескольких р-рителях отличается тем, что в р-ритель (Р) вводят поверхностно-активные в-ва или коллоиды. Эти в-ва селективно адсорбируются на поверхности частиц одного или нескольких компонентов смеси, изменяя при этом их растворимость в данном Р. Пример. К 4 м<sup>3</sup> р-ра, содержащего в 1 л 227 г KCl, 65 г  $MgCl_2$ , 80 г  $MgSO_4$ , 30 г NaCl и 846 г  $H_2O$ , прибавляют 1 г пылевидного кизерита. При этом кизерит на 100% переходит в искусств. шенит. Если в р-р предварительно введен сульфат оксистеариновой к-ты (до 1 г/л), образование шенита проходит только на 40,4%. Аналогичным образом при введении в насыщ. р-р гартзальца подавляют растворимость  $MgSO_4$ , не изменяя растворимости других компонентов этой породы.

Л. Херсонская

**40234 П. Выделение щелочноземельного металла из его смеси со щелочным металлом. Гирайтис** (Process for recovering alkaline earth metal from admixture with alkali metal. Giraitis Albert Philip) [Ethyl Corp.] Пат. США 2756141, 24.07.56

Смесь металлич. Na и Ca (шлам электролитич. произ-ва Na, в котором электролитом служит расплавленная смесь NaCl и  $CaCl_2$ ) вводят в инертную жидкость (ИЖ) и подвергают энергичному перемешиванию, в частности, механич. мешалкой со скоростью 5000—15 000 об/мин. При этом частицы Ca выделяются из натриевой основы, а мелкие частицы Na образуют равномерную тонкую суспензию (С). Диспергирование проводят при т-ре, выше т-ры плавления Na. В качестве ИЖ применяют углеводороды ароматич. и алифатич. ряда, т-ра кипения которых выше т-ры плавления Na. С разделяют на 2 слоя, один из которых является С Na, а другой содержит практически весь Ca. Способ разделения (отстаивание, центрифугирование или др.) зависит от соотношения уд. весов Ca и ИЖ. Для очистки от Na кальциевую фракцию обрабатывают нижним алифатич. спиртом, в молекуле которого содержится до 5 атомов С. Процесс проводят в аппаратуре, снабженной обратным холодильником, при т-ре, несколько превышающей т-ру отгонки реакционной смеси. По окончании р-ции Ca выделяют (фильтрация, центрифугирование) из реакционной смеси при 40—50°.

Л. Херсонская

**40235 П. Приспособление для разгрузки карбидных печей. Хек, Альдингер, Киссель** (Vorrichtung zum Entleeren von Karbidöfen. Heck Emil, Aldinger Hugo, Kissel Ernst) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.] Пат. ФРГ 965938, 27.06.57

Процесс разгрузки карбидной печи регулируется стержнем, входящим в выпускное отверстие. Стержень передвигается с помощью гидравлич. пневматич. или механич. устройства. Имеется реверсивное приспособление для перемены направления движения, причем, перекрывая отверстие, стержень движется с большей скоростью, чем открывая его. Движущее устройство подвешено к ходовому рельсу или установлено на шасси.

Л. Херсонская

**40236 П. Получение цианамиды кальция. Минэмура, Сэки, Утияма**, [Синзэцу катаку когэ кабу-си кайся]. Японск. пат. 2275, 5.04.55

Псевдооживленный слой  $CaC_2$  постоянно поддерживается на решетчатой тарелке реактора потоком  $N_2$ ,

непрерывно подаваемым циркуляционным компрессором.  $CaC_2$  подается из бункера через питатель. Получаемый  $CaCN_2$  поступает в холодильник и из него в приемник; газ по трубопроводу отводят в циклон (где из газа удаляют взвешенные в нем мельчайшие частицы  $CaCN_2$ ) в теплообменник и компрессор. Из последнего газ подают опять в реакционный аппарат.

М. Гусев

**40237 П. Способ удаления следов металлов из очищаемых растворов. Мехлинг, Рихтер** (Verfahren zur Abscheidung von Spurenmetallen aus von ihnen zu reinigenden Lösungen. Mechling Max, Richter Adolf) [VEB Farbenfabrik Wolfen] Пат. ГДР 11564, 30.04.56

Металлы (Ni, Co, Fe, Hg и др.), присутствующие в виде следов в очищаемом р-ре (напр. солей Ca или Zn), связывают подходящим органич. комплексобразователем (диметилглиоксимом, нитрозоафтолом, ортооксихинолином, дифенилтиокарбазоном), который прибавляют в виде р-ра в соответствующем р-рителе. Для удаления полученного колл. осадка р-р фильтруют через поверхностноактивную ионообменную смолу (С), связывая одновременно и избыток осадителя. Особенно подходящими являются основные С, могут также применяться и амфотерные С, получающиеся при смешанной конденсации ароматич. аминов и фенолов. Возможно пропускать р-р через С, содержащую избыток необходимого осадителя. Фильтрацию во всех случаях облегчают добавлением небольших кол-в углеводородов типа бензина или бензола, способствующих коагуляции осадка. Очищаемый от следов металлов р-р должен быть предварительно освобожден от грубых частиц. С легко регенерируется.

Л. Херсонская

**40238 П. Способ разрушения органических веществ, содержащихся в растворах солей металлов и, в частности, в растворах хлористого цинка. Грисбах, Рихтер** (Verfahren zur Zerstörung der in Metallsalzlösungen, insbesondere Clorzinklösungen, enthaltenen organischen Substanzen. Griessbach Robert, Richter Adolf) [VEB Farbenfabrik Wolfen] Пат. ГДР 10024, 1.07.55

Для разрушения органич. в-в, содержащихся в р-рах  $ZnCl_2$  (и др. солей), применяют гипохлориты (I), при этом получают белоснежный  $ZnCl_2$ , в то время как другие окислители способствуют получению лишь серого или темно-серого продукта. Можно применять I, содержащие легко отделяемые катионы, напр. Ba. Для очистки р-ров  $ZnCl_2$  используют, напр., р-р  $Zn(OCl)_2$  (II), содержащий 0,33 вес. ч. активного хлорода. Р-р II получают при хлорировании суспензии 18 вес. ч.  $ZnO$  в 70 вес. ч.  $H_2O$ . Введение I производят после удаления из р-ра обычным путем ионов металлов — примесей и особенно таких, которые способны к окислению.

Л. Херсонская

**40239 П. Прокаливание тонкоизмельченного гидрата окиси алюминия. Юккола, Льюис** (Process for calcining finelydivided alumina hydrate. Jukkola Walfred W., Lewis Ronald W. J.) [Aluminium Co. of Canada, Ltd.] Пат. США 2750258, 12.06.56

Вертикальная камера для перевода  $Al_2O_3 \cdot nH_2O$  в негигроскопичную  $Al_2O_3$  разделена горизонтальными перегородками на 3 сообщающиеся между собой секции. Газ, проходя через камеру снизу вверх, поддерживает псевдооживленный слой материала (М) в каждой из С. Кроме того, скорость газа настолько велика, что из средней, прокалочной С часть М (наиболее мелкая фракция) уносится газом, не успев полностью перейти в негигроскопичную форму. В прокалочной С поддерживается т-ра ~ 870—980°. Прокалочный продукт из псевдооживленного слоя через соединительную трубу поступает в меньшую из 2 неравных зон

охлаждающей С. Эти зоны разделяет вертикальная теплопроводящая перегородка. В меньшую зону эжектируется выделенный в циклоне из газовой фазы недожженный мелкий М. Несмотря на то, что в этой зоне поддерживается т-ра лишь ~600—870°, мелкий М переходит в негитроскопичную форму за счет теплообмена с прокаленным М. Собственно охлаждение смешанного продукта происходит во 2-й зоне, где поддерживается т-ра 370—480°, и из которой идет разгрузка. Над прокалочной С располагается С предварительного подогрева М, через которую проходит газ из прокалочной С перед поступлением в циклон.

Л. Херсонская

**40240 П. Получение многоосновного сульфата алюминия. Табэ Хидэо** [Такада якухин когэ кабусики кайся]. Японск. пат. 2824, 16.04.56

К водн. р-ру основного сульфата Al добавляют воду; в результате медленного гидролиза из р-ра выпадает короткообразный осадок многоосновного сульфата Al. Пример. 30 г  $AlCl_3$  растворяют в 100 мл воды, добавляют к р-ру небольшими порциями 19 г  $NaHCO_3$  и получают прозрачный р-р основного хлористого Al. К полученному р-ру при 5° добавляют 80 мл 50%-ного р-ра  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ . Затем к р-ру добавляют при тщательном перемешивании небольшими порциями (350 мл) воду с т-рой 5°. После стояния в покое р-р начнет постепенно мутнеть с образованием мелких кристаллов многоосновного сульфата Al. После интенсивного помутнения р-ра к нему добавляют 500 мл воды и нагревают р-р 30 мин. при 80° (при постепенном повышении т-ры), затем р-р фильтруют, осадок промывают водой и сушат.

В. Зломанов

**40241 П. Получение стеарата алюминия. Сионэри, Иробэ, Бэссэ** [Нихон юси кабусики кайся]. Японск. пат. 2988, 30.04.55

Омыляют при 90° и перемешивании 10 г  $C_{17}H_{35} \cdot COOH$  добавлением 14,1 мл 10%-ного водн. р-ра NaOH. Затем добавляют воду до общего объема смеси 360 мл. pH этого омыленного р-ра доводят до 7,3, а т-ру р-ра поддерживают на уровне 70°. Затем к р-ру по каплям добавляют подогретый до 70° 10%-ный водн. р-р  $Al_2(SO_4)_3$ , р-р фильтруют, осадок промывают водой до полного удаления кислотного  $SO_4$ -иона, просушивают при 50—60° и получают 9,5 г стеарата алюминия.

В. Зломанов

**40242 П. Получение монооксида титана. Кейв, Хердот** (Production of titanium monoxide. Cave William Thompson, Herzog Arno H.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2733133, 31.01.56

Предложен приемлемый для крупномасштабного произ-ва метод получения чистой  $TiO$ . Эквимоларные кол-ва тонкоизмельченных и тщательно перемешанных пигментной  $TiO_2$  и углерода (графит, сажа, древесный уголь) нагревают до т-ры > 1750°, но не выше т-ры плавления  $TiO$ . Полученное в-во имеет золотистый цвет и константу решетки  $a_0 = 4,16 - 4,19$ . Во избежание окисления  $TiO$  реакционное пространство может быть при 600—700° вакуумировано. Понижение давления в зоне р-ции способствует увеличению скорости р-ции; рекомендуемое разрежение —  $10^{-2}$  мм рт. ст. Исходная смесь может быть также приготовлена с недостатком С. Дополнительный С поступает в ходе р-ции из источника, непосредственно соприкасающегося с реакционной смесью, в частности из стенок графитового или покрытого слоем  $TiC$  тигля. В этом случае смесь нагревают до т-ры > 1700°, но ниже т-ры плавления  $TiO$ , и образующийся расплав промежуточных продуктов выдерживают при этой т-ре до получения чистой  $TiO$ .

Л. Херсонская

**40243 П. Непрерывное получение безводного треххлористого титана из четыреххлористого титана. Нисимура, Мидзусима, Токумото** [Иси-

хара сангэ кабусики кайся]. Японск. пат. 4714, 9.07.55 [Chem. Abstrs, 1957, 51, 22, 18509 (англ.)]

Смесь 100 г  $TiCl_4$  и 20 г HCl при 575° пропускали через реактор, наполненный 75 г порошка Al. Образовавшиеся  $TiCl_3$  и  $AlCl_3$  отделяли от непрореагировавшего  $TiCl_4$ ; последний возвращали в цикл. Содержание HCl во входящем газе поддерживали равным 4%. Выход  $TiCl_3$  82%.

Г. Рабинович

**40244 П. Низкотемпературный способ непрерывного получения четыреххлористого титана. Камбаяси** Японск. пат. 4522, 30.06.55 [Chem. Abstrs, 1957, 51, № 18, 14221 (англ.)]

$TiCl_3$ , предварительно полученный взаимодействием  $Ti$ -содержащего материала с С при 1100° в атмосфере  $H_2$ , подают сверху в печь для хлорирования, имеющую несколько этажей.  $Cl_2$  вводят в каждый этаж, а  $CO_2$  — в низ печи. Процесс проводят без обогрева.  $TiCl_3$  постепенно перемещают с верхних этажей печи на нижние. Процесс можно проводить непрерывно с получением продукта однородного качества. Г. Рабинович

**40245 П. Очистка четыреххлористого титана от азота, кислорода и водорода. Исида ука.** Японск. пат. 4028, 14.06.55 [Chem. Abstrs, 1957, 51, 21, 17119 (англ.)]

$TiCl_4$  очищают от газов обработкой под вакуумом с одновременным вдуванием небольшого кол-ва Ag.

Г. Рабинович

**40246 П. Способ получения хлора из нитрозилхлорида. Хардер** (Verfahren zur Herstellung von Chlor aus Nitrosylchlorid. Harder Bernhard). Пат. ФРГ 963149, 2.05.57

$NOCl$  (1 моль) окисляют 50—80%-ной (60—70%-ной)  $HNO_3$  (1,5 предпочтительно 2 моля) и  $O_2$  (1,5 моля) при т-ре > 200° (300—400°) под повышенным давлением (6—10 атм). Смесь газов после р-ции охлаждают, причем конденсируется  $HNO_3$  более конц., чем исходная, и содержащая следы HCl, который при повторном использовании  $HNO_3$  окисляется в  $Cl_2$ . Полученную  $HNO_3$  отделяют от  $Cl_2$  (газ), разбавляют до исходной конц-ии, часть возвращают в цикл, а остальную используют для других целей. Можно также отводить неразб.  $HNO_3$ . После промывки газа 80%-ной  $H_2SO_4$  получают 99%-ный  $Cl_2$ ; выход ~ 95%. Г. Рабинович

**40247 П. Способ экстракции и очистки сильных кислот в водной среде применительно к рениевой кислоте. Трибала** (Procédé d'extraction et de purification d'acides forts en milieux aqueux application particulière à l'acide perhéniue. Tribalat) [Centre National de la Recherche scientifique]. Франц. пат. 1092284, 20.04.55 [Chimie et Industrie, 1956, 75, № 5, 960 (франц.)]

Экстракцию производят в присутствии избытка ионов  $H^+$ , которые вводят в водн. р-р, чтобы повысить коэф. экстракции.

Ю. Михайленко

**40248 П. Использование хлорного железа. Мицун, Накаяма** [Осака титаниум сэйдзэ кабусики кайся]. Японск. пат. 3671, 30.05.55 [Chem. Abstrs, 1957, 51, № 18, 14219 (англ.)]

$FeCl_3$  — отход произ-ва  $TiCl_4$  — можно использовать для получения  $H_2S$  и HCl, обрабатывая его  $H_2O$ -паром и FeS,  $Na_2S$  или CaS. Остаток состоит из  $Fe_2O_3$ .

Г. Рабинович

### УДОБРЕНИЯ

Редактор И. Л. Гофман

**40249. Удобрения в 1956/57 г. Грехэм** (The fertilizer situation 1956—57. Graham C. A.), Commerce. Fertilizer, 1957, 95, № 2, 23—25 (англ.)

Приведены данные по США: потребление N,  $P_2O_5$



усвояемой и  $K_2O$  с 1935/36 г. по 1955/56 г. Выработка, импорт и экспорт  $N$ ,  $P_2O_5$  усвояемой и  $K_2O$  в 1954/55, 1955/56 г. и (предполагаемые данные) 1956/57 г. Число з-дов синтетич.  $NH_3$  и их мощности (1940—1957 гг.). Г. Рабинович

**40250. Микроструктурный состав суперфосфата и механизм его образования.** Позин М. Е., Копылев Б. А., Варшавский В. Л., Тр. Ленингр. техн. ин-та им. Ленсовета, 1956, вып. 36, 51—92

Микроскопическое изучение однозамещенного фосфата кальция, полученного из фосфорнокислых р-ров. Установлено, что  $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$  (I) кристаллизуется из конц. р-ров  $H_3PO_4$  в виде модификации  $\alpha$ -I, относящейся к моноклинной сингонии с углом при вершине ромба  $\approx 60^\circ$ , а из разб. р-ров  $H_3PO_4$  — в виде модификации  $\alpha$ -I, относящейся к моноклинной или триклинной сингонии с углом при вершине ромба  $\approx 30^\circ$ . В зависимости от конц-ии  $P_2O_5$  в исходном р-ре модификации переходят друг в друга. Литературные данные о кристаллизации I в ромбич. сингонии не подтвердились. Зависимости микроструктурного состава (МС) суперфосфата (С) от условий его приготвления. С заводской (из апатита (А)) после 3 месяцев хранения содержал: 30—40% тонких призматич. кристаллов  $CaSO_4$  ( $\mu$ ): длиной  $l = 6$ —10, толщиной  $b = 0,5$ —1,5; 10—15% типичных прямоугольных и квадратных пластинок ангидрита (II)  $l = 6,5$ —15,  $b = 2$ —6; 40—50% псевдогексагональных кристаллов  $\alpha$ -I, большинство которых имеет  $l = 17$ —20,  $b = 3$ —10, а отдельные  $l = 40$ —50,  $b$  до 20, причем часто встречаются сростки нескольких кристаллов с поперечником 20—40  $\mu$ , иногда до 100  $\mu$ . Малые размеры кристаллов II объясняются неблагоприятными условиями их роста — пересыщением системы Са-сульфатом. МС гранулированного С отличается крайней неоднородностью, что объясняется перекристаллизацией при гранулировании. При понижении конц-ии исходной  $H_2SO_4$  увеличиваются размеры и кол-во пластинчатых и призматич. кристаллов, образующихся вместо тонких игл. Добавка 1% (перед замесом)  $K_2SO_4$  незначительно улучшает МС,  $Na_2SO_4$  — ухудшает. Приведены данные о кристаллизации  $\alpha$ -I при хранении С; кол-во и размеры кристаллов (и сростков) определяются длительностью их роста. К вопросу о механизме процесса образования С (о механизме торможения р-ции разложения А серной к-той и перехода  $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$  (III) в  $CaSO_4$ ). Микроскопич. исследования С, приготовленных при различных условиях, показали отсутствие на поверхности зерен А сплошных корок и сростков кристаллов Са-сульфата. Установлено, что р-ция между А и  $H_2SO_4$  замедляется в случае образования тонких игл II длиной до 5—7  $\mu$ ; при кристаллизации II в виде пластинчатых и призматич. кристаллов с размерами  $> 10 \mu$  р-ция протекает сравнительно быстро. Различное влияние кристаллов Са-сульфата разных размеров на р-цию объясняется неодинаковой степенью пассивации поверхности зерен А этими кристаллами. Разработана методика приготовления С, позволяющая визуально проследить процесс фазового перехода III в II и заключающаяся в получении крупных кристаллов III и замедлении их перехода в II. Механизм фазового перехода III в II в кислой среде аналогичен механизму этого процесса в водн. среде и заключается в предварительном растворении III в жидкой фазе и последующей кристаллизации II из пересыщ. р-ра. О возможности применения метода флотации для получения конц. фосфорных удобрений (предварительное сообщение). Опыты по флотации С в неблагоприятных

условиях по дисперсности его и по pH флотационной среды подтвердили возможность флотационного обогащения С и дали основания для подбора флотореагентов, эффективных в средах с различной кислотностью. Более эффективен процесс флотационного разделения преципитатно-гипсовой смеси, полученной преципитированием суперфосфатной пульпы или  $H_3PO_4$  до деления ее от гипса. Библ. 28 назв.

**40251. Фосфорные удобрения.** Мамедова (Фосфор) куврелари. Мамедова М. И., Азерб. мектеби, 1957, № 11, 71—78 (азерб.)

**40252. Азотнофосфорное удобрение.** Сообщение 1. Харакоз А. Е., Тр. Ин-та химии. АН КиргССР, 1957, вып. 8, 181—186

Приведены результаты лабор. опытов по нейтр-ции вытяжки, полученной разложением фосфоритов Кара-Тау 40%-ной  $HNO_3$ : а) отбросом сахарного з-да, полученным с фильтр-пресса и содержащим (в % на сухое в-во):  $CaO$  34,3—43,3,  $MgO$  2,4—3,5,  $P_2O_5$  0,33—0,44,  $N_{общ}$  0,35—0,44,  $Mn$  и  $Cu$  — следы; б) торфами, содержащими значительное кол-во известняка;  $CaO$  17,3—22,3,  $MgO$  1,4—1,6,  $P_2O_5$  следы — 0,8,  $N_{общ}$  1,15—1,40,  $Mn$  и  $Cu$  — следы. При применении отброса с фильтр-пресса получены несколько гигроскопичные N-P-удобрения, а при применении торфов — еще более гигроскопичные. Библ. 14 назв.

**40253. Поглощение нитрозных газов сухим способом с одновременным получением сложных удобрений.** Какабадзе В. М., Какабадзе И. Л., Сообщ. АН ГрузССР, 1957, 18, № 5, 549—556 (груз.)

Проведены опыты по поглощению заводских нитрозных газов в Мо-трубках диам. 15/17 мм, наполненных по высоте 350 мм поглотительными массами I, II и III, приготовленными соответственно из Mn-набобатной руды, доломита и дефекационной грязи сахарного з-да. После полного насыщения масс при вышеуказанных т-рах получены соответственно Mn-N, Mg-Ca-N- и Са-N-удобрения, содержащие N (в %): 1) при  $190^\circ$  6,15, при  $300^\circ$  7,36; 2) при  $300^\circ$  14,9; 3) при  $300^\circ$  15,57. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 65558.

**40254 П. Способ агломерации фосфатов** (Procédé pour l'agglomération des phosphates) [Soc. d'Etudes et d'Applications des Minerais de Thies (S. M. T.) Франц. пат. 1125542, 31.10.56]

К порошковидному природному фосфату добавляют другой фосфат, имеющий более низкую т-пу плавления или образующий с первым смесь с более низкой т-пой плавления, напр. природный или искусств. фосфат Al, Ti, Fe, Zn, шел. или шел.-зем. металла и т. д. или смесь этих фосфатов, предпочтительно фосфат Al или двойной фосфат Al и шел.-зем. металла. Смесь фосфатов нагревают при т-ре  $\sim 1200^\circ$  для агломерации в гранулы или клинкер заданного размера, напр. необходимого для переработки фосфата в электролизе при произ-ве P.

**40255 П. Способ получения цитратнорастворимых негигроскопичных удобрений из фосфатов алюминия.** Хубер, Зорантин (Verfahren zur Herstellung von ammonicitratlöslichen, nichthygroroskopischen Düngemitteln aus Tonerdephosphaten. Huber Hans, Sorantin Herbert) [Chemische Werke Albert, Пат. FRG 1005987, 19.09.57]

Природный Al-фосфат (ПФ) тщательно смешивают с  $< 3$  вес.% минер. к-ты, разб. водой в таком кол-ве, чтобы вся масса была влажной (кислыми сточными водами); массу нагревают при т-ре  $\sim 600^\circ$ . Можно также добавлять к-ту к Al-фосфату после прокалывания ПФ при  $400$ — $600^\circ$ , а затем высушить массу; в случае добавления  $HNO_3$  — при  $110^\circ$ ,  $HCl$  (к-ты) — при  $300$ —

400°,  $H_2SO_4$  — при 600°. Продукт содержит ~ 90%  $P_2O_5$  в цитратнорастворимой форме. Пример. 100 кг тонкоизмельченного ПФ смачивают 26,7 л 2,8%-ной  $HCl$  (0,756 кг 100%-ной), тщательно перемешивают и нагревают при 600°; или к 100 кг прокаленного ПФ добавляют  $HCl$  (к-ту) в вышеуказанном кол-ве, а затем нагревают при 300°.

Е. Бруцкус  
40256 П. Усовершенствование производства гранулированных фосфорноазотных удобрений (Perfectionnement à la fabrication des engrais phospho-azotés granulés) [Soc. An. des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de Saint-Gobain, Chauny & Cirey]. Франц. пат. 1128031, 2.01.57

К порошковидному суперфосфату (ПС), который может содержать избыток к-ты, добавляют при перемешивании лишь часть  $NH_3$ , потребного для получения удобрения заданного состава, далее  $H_2SO_4$  в кол-ве, меньшем, чем нужно для образования пасты, затем снова  $NH_3$  и т. д. до введения всего кол-ва  $NH_3$ . При этом масса все время остается в порошковидном состоянии, наиболее благоприятном для поглощения  $NH_3$ . Для получения большинства удобрений после начальной аммонизации можно добавлять всю потребную  $H_2SO_4$ , а затем нейтрализовать ее аммиаком. Для получения удобрений с большим содержанием N после начальной аммонизации добавляют  $H_2SO_4$  только в кол-ве, необходимом для гранулирования, а затем — одновременно  $H_2SO_4$  и остальной  $NH_3$ . Вместе с  $H_2SO_4$  добавляют необходимое кол-во воды. К ПС можно добавлять другие удобрения и (или) ретур.  $NH_3$  можно добавлять в жидком виде, сначала в кол-ве 5—12,5% от веса усвояемой  $P_2O_5$ , содержащейся в ПС и ретуре, а затем остальной. Процесс можно проводить непрерывно в открытых аппаратах, напр. во вращающихся барабанах. Продукт получается в виде гранул, размер которых зависит от кол-ва  $NH_3$ , добавленного вначале: более крупные гранулы получают при меньшей подаче  $NH_3$  в вышеуказанных пределах. Пример. В 1-м барабане в смесь 8330 кг/час ПС ( $P_2O_5$  водорастворимой 18%, влажность 10%) и 7000—9000 кг/час ретура вначале инжигировали 300 кг/час жидкого  $NH_3$ , а несколько далее добавляли 1570 кг/час 78%-ной  $H_2SO_4$  и 700 л воды. Влажные гранулы поступали во 2-й барабан, куда подавали 306 кг/час жидкого  $NH_3$  и где за счет тепла р-ции испарялось 1206 кг/час воды. Сухой горячий продукт охлаждался воздухом в 3-м барабане. После просева получали 10 т/час продукта, содержащего 5% N и 15%  $P_2O_5$ , с влажностью 6,7%. Во 2-м примере описано получение удобрения состава 8—8—14.

Е. Бруцкус  
40257 П. Жидкие удобрения. Вирлинг (Liquid fertilizers. Vierling Donald E.). Пат. США 2770538, 13.11.56

Для получения жидких удобрений, содержащих ≥ 40% питательных в-в, с т-рой кристаллизации ≤ 0°, в воде (28 вес. ч. при получении удобрения 10—20—10) растворяют  $KOH$  (10 ч.  $K_2O$ ), добавляют  $H_3PO_4$  (20 ч.  $P_2O_5$ ), р-р нейтрализуют аммиаком, добавляют мочевины (5—10 ч.) и эквимолекулярные кол-ва  $NH_3$  и  $HNO_3$  до достижения заданного содержания N (10 ч.), а затем ~ 0,5% анионоактивного или неионогенного поверхностноактивного в-ва (напр., сантомерса, триэтаноламина и т. д.) и микроэлементы в виде водорастворимых соединений Mn, Cu, Zn, Mo, B и др.

Г. Рабинович

## ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Редакторы В. Д. Маргеев, Н. А. Ширяева

40258 П. Люминесцентные составы. Аоки [Кабусики кайся хитати сэйсакусэ]. Японск. пат. 4713, 9.07.55 [Chem. Abstrs, 1957, 51, № 21, 16116 (англ.)]

Патентуются составы с продолжительным послесвечением. Пример. 930 г  $Ca_3(PO_4)_2$ , полученную спеканием 820 г  $CaHPO_4$  с 300 г  $CaCO_3$  при 1100°, смешали со 150 г  $CdF_2$  и 50 г  $AlF_3$  и спекали 2 часа при 1100°; полученный  $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CdF_2 \cdot 0,59AlF_3$  спекали с 5%  $Sb_2O_3$  и 5%  $MnNH_4PO_4$  1 час при 900—1100° в атмосфере  $N_2$ . Продукт обладает желтой люминесценцией. Если спекание проводить в атмосфере  $O_2$ , продукт обладает зеленой люминесценцией с сильным послесвечением. При замене  $CdF_2$  на  $CaCl_2$  продукт обладает оранжево-красной люминесценцией. Применение других галофосфатов привело к получению составов с нижеуказанной люминесценцией:  $\frac{5}{3}Ca_3(PO_4)_2 \cdot Cd_3(PO_4)_2 \cdot \frac{2}{3}AlPO_4 \cdot \frac{3}{4}CaF_2 \cdot \frac{1}{4}CaCl_2$  (оранжевая);  $\frac{8}{3}Ca_3(PO_4)_2 \cdot \frac{2}{3}AlPO_4 \cdot \frac{1}{2}SrF_2 \cdot \frac{3}{5}CdCl_2$  (белая);  $2Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca_2Sr(PO_4)_2 \cdot \frac{1}{4}AlF_3 \cdot \frac{1}{4}CaF_2 \cdot \frac{1}{2}CdCl_2$  (оранжево-красная);  $2Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca_2Ba(PO_4)_2 \cdot \frac{1}{4}CdF_2 \cdot \frac{1}{4}AlF_3 \cdot \frac{1}{2}CaCl_2$  (розовая);  $\frac{8}{3}Ca_3(PO_4)_2 \cdot \frac{2}{3}AlPO_4 \cdot \frac{1}{3}BaF_2 \cdot \frac{1}{6}SrF_2 \cdot \frac{1}{4}CaF_2 \cdot \frac{1}{2}CdCl_2$  (оранжево-красная);  $2Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca_2Cd(PO_4)_2 \cdot \frac{1}{4}AlF_3 \cdot \frac{1}{4}CaF_2 \cdot \frac{1}{4}CaCl_2 \cdot \frac{1}{4}SrCl_2$  (оранжево-красная). Приведены спектральные характеристики.

Г. Рабинович

40259 П. Способ изготовления экранов электронно-лучевых трубок со сложной структурой. Барнетт (Method of manufacturing cathode-ray tube screen structures. Barnett Guy F.) [Philco Corp.]. Пат. США 2756167, 24.07.56

Экран для цветного телевидения состоит из чередующихся полосок люминесцентных материалов (ЛМ) с красным, зеленым и синим свечением, нанесенных на стеклянную подложку; на покрытии из ЛМ нанесена зеркальная пленка (П)  $Al$  толщиной 1000 Å, прозрачная для быстрых возбуждающих электронов и непрозрачная для света и для вторичных электронов, имеющая низкую вторично-электронную эмиссию. На П в строгом геометрич. порядке расположены полоски материала с высокой вторичной эмиссией, как-то:  $CaO$ ,  $SrO$ ,  $BaO$ ,  $MgO$  или  $Mg_2SiO_4$ . При прохождении электронного луча по полоске будет наблюдаться большой ток вторичных электронов, а при прохождении по П — малый. Эти изменения тока используются как сигналы для схемы контроля цветности экрана. Люминофор наносят методом фотопечати из суспензии со светочувствительной эмульсией, экспонируют через целевую маску и смыывают люминофор, не подвергшийся засветке. Процесс повторяют с остальными двумя люминофорами, передвигая маску так, чтобы экспонировать необходимые участки экрана. На экран наносят лаковую П. Лак состоит из р-ра нитроцеллюлозы в бутилацетате или пропилацетате, с добавкой октилацетата, пластификатора, нерастворимого в воде, и водорастворимого спирта, напр., бутилового или пропилового. После образования П экран алюминуют, распыляя  $Al$ -проволоку в вакууме в кол-ве, достаточном для образования П. Так как непосредственное нанесение на П материала с вторичной эмиссией приводит к порче П, ее покрывают защитной органич. П, получающейся после нанесения лака, состоящего из 5 г нитроцеллюлозы, 5 мл пластификатора — ди-2-этилбутираттриэтиленгликоля и 250 мл изоамилацетата. Нанесение П осуществляют поливом или распылением при ~ 0,035 атм. На эту П наносят материал с вторичной эмиссией в фоточувствительной суспензии и экспонируют либо со стороны стекла экрана, либо со стороны, обращенной к электронному лучу. После этого экран сушат и обжигают для удаления органич. в-в. Если при нанесении материала с вторичной эмиссией частички его проникают под П, то происходит набухание органич. П под  $Al$ , что приводит к разрушению П. Для предотвращения этого процесс изготовления экрана изменяют следующим образом. При нанесении ЛМ в суспензию вводят неорганич. связку



напр., силикат К или Na, и после нанесения П экран обжигают для удаления органич. П под П из Al. После этого наносят защитную органич. П и материал с вторичной эмиссией, как описано выше. Б. Гугель

## ПРОИЗВОДСТВО КАТАЛИЗАТОРОВ И СОРБЕНТОВ

Редакторы В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева

**40260. Извлечение никеля из отработанных никелевых катализаторов.** Бхаруча, Кейн, Ребелло (Recovery of nickel from spent nickel catalyst. Bharucha K. E., Kane J. G., Rebello D.). J. Scient. and Industr. Res., 1957, A16, № 9, 415—419 (англ.)

Проведены опыты по кислотному извлечению Ni из отработанных гидрогенизационных катализаторов (K), имеющих состав (в %): жир 52,9, кремнистая основа 32,9, Ni 12,4, Fe 0,1, Al 0,1, Ca 0,27, влага 0,7. Кислотную обработку K производили при 100° в плоскодонной колбе, снабженной мешалкой и обратным холодильником. K-ты в виде 15—20%-ных р-ров применяли в небольшом избытке (~5%) против теоретич. необходимого кол-ва для растворения всего Ni. Аналогичные опыты проведены также в укрупненном масштабе с ~2 кг K. После 4-часовой обработки K  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$  и  $HCl$  (к-тами) извлечение Ni составляло 90—94% от исходного кол-ва, что свидетельствует о нецелесообразности применения большого избытка к-ты или ступенчатого процесса извлечения, рекомендованных некоторыми авторами. Применяя  $HCOOH$  удалось извлечь 89%, а  $CH_3COOH$  — только 67,6% Ni; 100%-ный избыток  $HCOOH$  повысил извлечение Ni лишь до 93%. Полученные р-ры солей Ni обрабатывали  $Na_2CO_3$  и затем —  $CaCO_3$  для удаления Fe и избытка к-ты. Осадок отфильтровывали и р-р обрабатывали  $HCOONa$ ; после упаривания из р-ра выделялись кристаллы формиата Ni. Формиат Ni растворили и полностью очистили от Fe с помощью основного карбоната Ni. Образцы K, приготовленные из регенерированной соли Ni, по активности не уступали применяемым в пром-сти. Библ. 10 назв. Л. Херсонская

**40261. Болгарские бентониты как адсорбенты.** Тенева (Наши бентонити като адсорбенти. Тенева Русана), Техника промишленост, 1957, 6, № 9, 24—28 (болг.)

**40262 П. Аппарат для сжигания металлической [Al] проволоки.** Лорд (Apparatus for burning wire metal. Lord Albert M.). Пат. США 2744742, 8.05.56

Предложен аппарат для сжигания мельчайших частиц металла или проволоки, в частности Al. Вдоль оси насадки с помощью устройства проволока подается в трубчатую реакционную камеру (РК). В насадке имеются концентрич. каналы для подвода к концу проволоки газов, в частности  $H_2$  и  $O_2$ , которые, сгорая, расплавляют металл. Поступающие под давлением газы при горении также расплывают расплавленный металл, мельчайшие частицы которого в РК поджигаются ацетиленовой горелкой и сгорают. РК окружена двумя охлаждающими рубашками (Р); во внутренней Р находится смесь хлоридов K, Na и Ba с т. пл. 427—538°. Вода, циркулирующая в наружной Р, позволяет контролировать и изменять т-ру во внутренней Р. В другом варианте к концу насадки (соединяющемуся с РК) по кольцевым отверстиям под давлением поступает перегретый воздух. Эти отверстия соединены с кольцевым каналом воздушного коллектора, охватывающим также часть длины РК. Л. Херсонская

**40263 П. Сушка частиц неорганических гидрогелей.** Вейс (Process for drying inorganic hydrogels. Weisz Paul B.) [Socony Mobil Oil Co., Inc.]. Пат. США 2746935, 22.05.56

Разработан метод предотвращения раскисывания в процессе сушки гранул, получаемых путем быстрого затвердевания гидрозолей, распыленных в несмешивающихся с водой жидкостях (напр. в масле) с последующей отмывкой гранул водой для удаления растворимых примесей. Гидрогели сушат в 2 этапа. В 1-м этапе сушки при атмосферном давлении в потоке газа при 100—175° происходит уменьшение объема гранул (без раскисывания) с уменьшением к концу этого этапа содержания влаги в гранулах до 30% (от первоначального содержания). Перед началом 2-го этапа сушки гель обрабатывают перегретым водяным паром при высоких т-ре и давлении, а затем досушивают его обычным способом. Давление (18—215 ат), т-ра (205—480°) и время (от 15 мин. до 6 час.) обработки паром должны выбираться в зависимости от типа геля и желаемых свойств продукта. Выход цельных сухих частиц увеличивается от 50 до 100%. А. Ровинский

**40264 П. Метод производства регенерированного активированного угля и кремневого ангидрида из отходов сахарного производства.** Косима. Японск. пат. 6029, 20.09.54

Предложен способ получения регенерированного активированного угля (АУ) (не содержащего золы) и  $SiO_2$ , используемого как осушитель, из отходов сахарного произ-ва, содержащих большое кол-во инфузорной земли. Отходы рафинирования сахара, содержащие (в %): воды 60, С ~20, инфузорной земли ~20, неорганич. соли (Fe, Ca) и органич. примеси (сахар, красители и белки), промывают для удаления органич. примесей при нагревании кипятком или слабыми р-рами к-т, затем добавляют р-р NaOH, нагревают, карбонизируют органич. элементы, превращают соли кремневой к-ты в растворимые щел. соли этой к-ты и быстро их отфильтровывают. Осадок угля помещают в ванну с нагретой  $HCl$  (к-та), тщательно промывают водой (2 раза), сушат и получают регенерированный активированный уголь. Полученный р-р  $Na_2SiO_3$  гидролизуют, превращают в  $H_2SiO_3$ , последний отверждают, промывают водой, сушат и получают силикагель. В. Гужавин

См. также: Получение Fe-катализатора 39004. Технология сорбентов 40059

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДСТВА.

### ЭЛЕКТРОСАЖДЕНИЕ.

### ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА

Редактор М. М. Мельникова

**40265. Автоматический завод гальванических покрытий.** — (Automatic plating plant.—), Automob. Engrg, 1957, 47, № 9, 361—364 (англ.)

**40266. Основы электрохимической промышленности.** Электродные реакции и технический электролиз. Окада, Кагаку, Chemistry (Japan), 1957, 12, № 5, 54—59 (японск.)

**40267. Тяжелая вода.** Окада (Okada S.), Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1957, 25, № 2, 51—54 (японск.)

Описан процесс получения  $D_2O$ . М. Гусев

**40268. Сообщение о диафрагмах для электролизеров.** 4.— Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1956, 24, № 10, 486—487 (японск.)

Сообщение 3 см. РЖХим, 1956, 58731. М. Мельникова

40269. Электролитическое восстановление цианамидов. Одо, Сугино (Electrolytic reduction of cyanamides. Odo Keijiro, Sugino Kiichiro, J. Electrochem. Soc., 1957, 104, № 3, 160—162 (англ.).

Электровосстановление 10%-ного водн. р-ра цианамидов в 8%-ном р-ре  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  при pH католита 3—7 на губчатом Sn-катоде проведено для выявления механизма р-ции. Показано, что конечными продуктами восстановления являются  $\text{NH}_3$  и метиламин. Промежуточным продуктом р-ции является формамидин, дающий при гидролизе  $\text{NH}_3$  и  $\text{HCOOH}$ , а не цианистоводородная к-та, что утверждалось в предыдущих работах. Описана методика анализа продуктов р-ции.

М. Мельникова

40270. Успехи гальваностегии. Хох (Forschungsarbeiten der Galvanotechnik. Hoch A.), Metallwaren-Ind. und Galvanotechn., 1956, 47, № 6, 267—270 (нем.).

40271. Распределение тока на микропрофилях. II. Кардос (Current distribution on microprofiles. II. Kardos Otto, Techn. Proc. Amer. Electroplaters' Soc., 1956, 181—194 (англ.).

Дается теоретич. обоснование и развитие сделанного ранее предположения о том, что явление микроосаждения и сглаживания связано с большей эффективной толщиной диффузионного слоя в микровыпадинах по сравнению с микровыступами. Обсуждается первичное и вторичное распределение тока на поверхности микропрофилей, изменение толщины диффузионного слоя  $\delta$  вследствие конвекции и перемешивания для отдельных участков микропрофиля и возможность таким образом изменить (уменьшить или увеличить) величину поляризации на этих участках. Рассматривается влияние  $\sigma$  и ВТ на распределение тока и дается полуквантитативный метод для предсказания распределения тока на микропрофилях путем замены поляризационных кривых, полученных при сильном перемешивании, на поляризационные кривые на выступающих участках и поляризационных кривых, полученных без перемешивания, на поляризационные кривые на углубленных участках. Определяя  $D$  на обеих кривых при одном и том же катодном потенциале, можно получить соотношение между  $D$  в углублениях и на выступах. Результаты сравниваются с измеренным соотношением толщин электролитич. осадков на выступах и впадинах. Более точный метод заключается в получении отношения  $\sigma_{\text{угл}}/\sigma_{\text{выст}}$  из рассчитанного или измеренного первичного распределения тока и измерения катодной поляризации при точном значении  $\sigma_{\text{угл}}$  и  $\sigma_{\text{выст}}$ . Приводится классификация профилей электродов по размерам и роль  $\sigma$  и катодной поляризации в распределении тока для них. Обсуждаются также процессы блестящего электроосаждения (со сглаживанием и без него), анодные процессы и значение электрокристаллизационных факторов в процессе сглаживания микропрофилей. Часть I см. РЖХим, 1958, 1932.

З. Соловьева

40272. Предварительная обработка поверхности металлов перед нанесением покрытий. Укан, Киндзюку хэмэн гидзюцу, J. Metal Finish. Soc. Japan, 1957, 8, № 3, 9—16 (японск.).

40273. Шлифовка пластинчатыми дисками. Виндш (Schleifen mit Lamellenscheiben. Windisch H.), Metallwaren-Ind. und Galvanotechn., 1956, 47, № 9, 399—403 (нем.).

Описаны пластинчатые диски, собранные из отдельных абразивных листов на тканой основе.

В. Т.

40274. Ленточное или контактное шлифование. Шлеппи (Das Band- oder Kontaktschleifen. Schleppe), Metallwaren-Ind. und Galvanotechnik, 1956, 47, № 4, 151—157 (нем.).

Описаны автоматич. и полуавтоматич. шлифовальные станки, приведена методика шлифования сухим и мокрым способами.

М. Мельникова

40275. Ультразвуковая очистка. Хайтауэр (Ultrasonic cleaning. Hightower Frank), Plating, 1956, 43, № 3, 359—362 (англ.).

Описано применение ультразвука при травлении и очистке деталей. Наиболее эффективен процесс при  $t$ -ре 43—70°.

М. Мельникова

40276. Очистка с помощью ультразвука. Роггендорф (Ultraschallreinigung. Roggendorf W.), Metallwaren-Ind. und Galvanotechn., 1956, 47, № 3, 102—106 (нем.).

40277. Очистка металлических деталей с помощью детергентов. Шницлер, Тибадо (Cleaning metal parts with detergents. Schnitzler F. A., Thibadeau A. T.), Machinery (USA), 1956, 63, № 2, 195—203 (англ.).

Описано применение детергентов при электролитич. очистке металлов.

М. Мельникова

40278. Замедлители, применяемые при травлении алюминия. Страшил (Inhibitoren für Aluminiumbeizen. Straschill M.), Metallwaren-Ind. und Galvanotechn., 1956, 47, № 6, 270—271 (нем.).

В качестве замедлителей при травлении Al в щел. р-рах применяются хроматы, соли легких металлов, органич. добавки — гуммиарабик, клей, агар-агар, желатина, гидрохинон и т. д. При травлении Al в HCl применяют смесь дибензилсульфида (0,1%) и никотинсульфата (0,3%). При травлении в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  — хроматы, нитраты, нитриты.

М. Мельникова

40279. Электролитическая регенерация серновислых растворов для травления железа. Хон, Фитцер, Янг (Die elektrolytische Regenerierung schwefelsaurer Eisenbeizlösungen. Hohn H., Fitzer E., Jangg G.), Beiztechnik, 1957, 6, № 10, 109—113 (нем.).

Описывается метод регенерации травильных р-ров, основанный на электролизе их с Hg-катодом и непримым анодом из Pb-Ag-сплава ( $\sim 3\%$  Ag). ВТ<sub>к</sub> > 75% при содержании в р-ре Fe > 30 г/л и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  — до 20 вес.%. Амальгама железа (0,5% Fe) после удаления из электролизера нагревается до 350—550°. При этом, вследствие укрупнения частиц амальгамы, удаётся при последующей фильтрации задерживать на фильтре амальгаму, обогащенную до содержания 30% Fe (вместо 3,5% Fe без нагрева), причем скорость фильтрации в результате нагрева значительно возрастает. После перегонки обогащенной амальгамы получают порошок свободного от металлоидов железа, представляющий большой интерес для порошковой металлургии. Перегретая Hg возвращается в электролизер. Для получения высоких ВТ электролизер снабжают диафрагмой, препятствующей попаданию в католит ионов  $\text{Fe}^{2+}$ , а также поддерживают  $D_{\text{к}}$  1500—3000 а/м<sup>2</sup> (падение напряжения на опытной ванне составляло при этом 4,0—5,5 в). Расход энергии 5—7 квт·ч на 1 кг выделенного Fe или на 1,78 кг регенерированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Л. Хилькевич

40280. Переработка солянокислых отходов травильных кислот и промывных вод при цинковании. Пельцер (Behandlung von salzsäuren Beizabfällen und Spülwasser in Verzinkeereien. Peltzer O.), Ind.-Anz., 1956, 78, № 14, 189—191 (нем.).

Рассматриваются методы переработки травильных р-ров. Описано применение ионообменных смол для удаления Fe из отработанных р-ров.

М. Мельникова

40281. Электролитическая полировка чугуна с паровидным графитом. Скода (Electrolytic polishing of nodular cast iron. Skoda R. E.), Metal Progr., 1956, 69, № 2, 66 (англ.).



Для приготовления металлографич. образцов чугуны шлифуют наждачной бумагой и травят в электролите состава (в мл):  $H_2O$  7; лед.  $CH_3COOH$  133;  $CrO_3$  25 г при 20–25°, напряжении 50 в и  $D_a$  0,022–0,025 а/дм<sup>2</sup>. Необходимо перемешивание электролита и частая его смена.

М. Мельникова

**40282.** Точка дисковых ножей при помощи электролитической полировки. Игата, Оиси (Igata Atsuo, Oishi Kiyoshi), Сидзуока дайгаку когакубу кэнкоу, Repts Fac. Engng Shizuoka Univ., 1956, № 7, 33–36 (японск.; рез. англ.)

Для точки дисковых ножей успешно применялся способ, состоящий в том, что нож медленно вращают вокруг главной оси, причем нижняя его часть погружена в р-р для электролитич. полировки. Получаемая при этом форма лезвия соответствует теоретически вычисленной и является пригодной во многих случаях. Электролит  $H_2SO_4$  1 ч. + 9 ч.  $H_3PO_4$ ;  $D_a$  125 а/дм<sup>2</sup>; напряжение 6,7 в. Из резюме авторов

**40283.** Химическое полирование металлов. Ро, Киндзоку, Metals, 1957, 27, № 10, Suppl., 55–63 (японск.)

Приведены рецептура р-ров и режимы полировки Al, Mg, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd. Библ. 15 назв.

М. Мельникова

**40284.** Опыты по электролитической «блокаде» пор в анодном окисном слое на алюминии. Сакки, Прати (Prove di «boccaggio» elettrolitico dei pori di uno strato di ossido anodico su alluminio. Sacchi F., Prati A.), Galvanotecnica, 1957, 8, № 3, 61–68 (итал.)

На основании последних теорий о строении анодного окисного слоя делается вывод, что применение «блокирующего» оксидирования после обычного оксидирования должно увеличить толщину защитного барьерного слоя и, следовательно, увеличить коррозионную стойкость. Практич. испытания электролита, содержащего виннокислый калий показали эффективность «блокадной» обработки, причем неблагоприятное влияние оказывает «фиксирование» слоев, которое нейтрализует эффект блокирования. Барьерный слой на границе между основным металлом и внешней средой в случае оксидирования в р-ре  $H_2SO_4$  имеет толщину 80 А. Толщина этого барьерного слоя при дополнительной «блокирующей» обработке увеличивается, она пропорциональна приложенному напряжению. «Блокирующие» электролиты, имеющие миним. растворяющую способность по отношению к окисному слою, обеспечивают получение беспористых слоев. Я. Лапин

**40285.** Скорость роста окисной пленки при анодировании алюминия в растворе  $CrO_3$ . Скуликидис, Лалакакис, Техника хроника. Думинеа эписи-моники экдосис, 1956, 33, № 383–384, 176–185 (греч.)

**40286.** Предварительная подготовка перед серебрением поверхности изделий из железа, стали, меди, латуни, сплавов Sn, Ni, Pb-Sn, Zn и сплавов, богатых Zn. Куаттроне (La preparazione alla argentatura di oggetti fabbricati in ferro ed acciaio, rame, ottone e leghe con stagno, leghe di nichel, di piombo e stagno, zinco e leghe ricche di zinco. Quattrone Cosimo), Galvanotecnica, 1956, 7, № 1, 26–27 (итал.)

**40287.** Декоративное серебрение изделий из сплавов, богатых Pb, Sn, Zn и Ni. Куаттроне (Argentatura decorativa di oggetti in leghe ricche di piombo, stagno, zinco e nichel elettrolitico. Quattrone C.), Galvanotecnica, 1956, 7, № 4, 111–112 (итал.)

**40288.** Осаждение меди в кислом электролите на токе переменной полярности. Бибигов Н. Н., Технол. трансп. машиностроения, 1956, № 4, 14–21

Для получения гладких Cu-осадков в кислом электролите на токе переменной полярности рекомендован электролит состава (в г/л):  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  250,  $H_2SO_4$  50; т-ра 18–25°.  $BT_K \approx 100\%$ . Период изменения направления тока 10 сек., отношение длительности катодного и анодного импульсов 5:1,  $D_K$  3–5 а/дм<sup>2</sup>, напряжение 1,5 в, Cu-покрытие имеет мелкозернистую волокнистую структуру и небольшую пористость.

М. Мельникова

**40289.** Изучение поведения анода при электроосаждении меди из цианистой ванны. II. Состояние анода при работе и свойства пассивной пленки. Ава, Нихон киндзоку гаккайси, J. Japan Inst. Metals, 1955, 19, № 4, 267–271 (японск.; рез. англ.) Сообщение I см. РЖХим, 1956, 29696.

М. Мельникова

**40290.** Блестящее цинкование и пассивирование Zn-покрытий в хроматных растворах. Хубер (Das Glanzverzinken und Passivieren in Chromatlösungen. Huber Willy), Techn. Rundschau, 1955, 48, № 5, 27, 29 (нем.)

Описан процесс блестящего цинкования в обычных цианистых ваннах. Для пассивирования предлагается водн. р-р  $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$  200 г/л +  $H_2SO_4$  6,6 см<sup>3</sup>/л.

М. Мельникова

**40291.** Влияние увеличенной скорости циркуляции электролита на показатели электролиза цинка. Гейкин Л. С., Юренко В. М., Урубкова Э. И., Маргулис Е. В., Сб. тр. Всес. н.-и. ин-та цветн. мет., 1956, № 1, 99–111

Лабораторные и промышленные опыты показали, что при обычном для завода составе электролита и  $D = 500$  а/м<sup>2</sup> увеличение скорости циркуляции электролита в 5 раз дает возможность увеличить  $BT$  Zn на 2–2,5% и уменьшить расход энергии на 1%.

Из резюме авторов

**40292.** Дискуссия по статье: Винтер «„Проматирование“ — новый способ блестящего цинкования». Детнер (Ein neues Verzinkungsverfahren? Stellungnahme zur Veröffentlichung Dr. Winter «Promatisieren — ein neues Verzinkungsverfahren». Dettner Heinz W.), Maschinenmarkt, 1957, 63, № 85, 9 (нем.)

РЖХим, 1957, 74993.

**40293.** Современные методы кадмирования. II. Куаттроне (La cadmiatura moderna. II. Quattrone C.), Galvanotecnica, 1956, 7, № 6, 173–174 (итал.)

Сообщение I см. РЖХим, 1957, 45178.

М. Мельникова

**40294.** Нанесение гальванических покрытий на анодированный алюминий. Исследование под микроскопом никелевого покрытия на анодированном алюминии. Киси, Кидзоку хэмэн гидзюцу, J. Metal Finish. Soc. Japan, 1957, 8, № 2, 18–21 (японск.; рез. англ.)

Ni-покрытия, нанесенные на Al, анодированный в  $H_2SO_4$  и  $H_2C_2O_4$ , крупнозернисты. Размер зерна увеличивается с увеличением напряжения, особенно при анодировании в указанных ваннах. Мелкозернистые и однородные осадки получаются на Al, обработанном  $H_3PO_4$ .

Из резюме авторов

**40295.** Блестящее никелирование и анализ электролита. Киндзоку, Metals, 1957, 27, № 9, 731–732 (японск.)

**40296.** К определению водорода в электролитическом железном покрытии. Ганиев Х. В., Докл. АН ТаджССР, 1957, № 20, 63–65

Определение содержания  $H_2$  в Fe-покрытии производится путем анодного растворения последнего в электролите состава (в г/л):  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$  200, NaCl

100, HCl 1 мл при  $t$ -ре 18–20°,  $D_a$  4–12  $a/dm^2$ . Газ, выделявшийся при этом, собирался в бюретку. Анализом газа установлено, что кислород при анодном расщеплении Fe-покрытия не выделяется. При  $D_a > 10 a/dm^2$  наблюдается образование  $Fe(OH)_3$  в околоанодном пространстве, что не мешает определению объема выделившегося  $H_2$ , но вносит ошибку в определение кол-ва растворившегося Fe. Выделение  $H_2$  за счет саморастворения Fe вносит небольшую ошибку в предлагаемый метод. М. Мельникова

40297. Изучение процесса электроосаждения титана. Сато, Яманэ (Studies on the deposition of titanium coating (1). Satoh Shun-ichi, Yamane Koshin, Abstrs Kagaku — kenkyu — jo hokoku, 1955, 25, 18–19 (англ.); Kagaku kankyodō hokoku, Repts Scient. Res. Inst., 1955, 31, № 5, 345–349 (японск.))

Исследованы два метода электроосаждения титана на другие металлы. В 1-м случае Ti осаждался на Sn-пластинку из 12,5 н. р-ра KOH, насыщ.  $Ti(OH)_4$ . В качестве добавок применялась смесь глюконовой (~2,5%) и миндальной (3%) к-т. Т-ра электролита 80–90°;  $D_k = 90 a/cm^2$ . В течение 4 час. осадился слой Ti толщиной 1  $mg/cm^2$ . Малая скорость осаждения объясняется трудностью восстановления  $TiO$  до Ti. Во 2-м случае Ti осаждался на Fe-пластинку из титанового пиролиза, который готовился введением Ti-пластинки или гидрида титана в эквимольную смесь NaCl + KCl при 1000°. После 7 час. был получен слой Ti толщиной 0,2 мм. Исследования показали, что коррозионная стойкость покрытия равноценна таковой титана в морской воде. Из резюме авторов

40298. Исследование электроосаждения хрома из сульфатных электролитов. Часть 2. Некоторое обсуждение влияния состава электролита и условий электролиза в концентрированных растворах. Ишигуро (Ishiguro Takayoshi), Сидзуока дай-гаку когакубу кэнкю хококу, Repts Fac. Engng Shizuoka Univ., 1956, № 7, 85–89 (японск.; рез. англ.)

Продолжая изучение электролитов, содержащих  $Cr(SO_4NH_2)_3$  (I), установлено, что основным условием получения хороших осадков Cr являются следующие мол. соотношения между компонентами: Cr:  $CO(NH_2)_2$  (II) = 1:4 и Cr:  $NH_4SO_3NH_2$  (III) = 1:5. Рекомендуются следующие режимы: а) состав ванны (в  $mol/l$ ): I 1,0, III 5,0, II 4,0,  $H_3BO_3$  0,8, т-ра 30–40°,  $D_k$  4–16  $a/dm^2$ ,  $BT_k$  10–14%, напряжение на зажимах 4–6 в, pH 1,2–1,5; б) состав ванны I 1,5, III 7,5, II 6,0,  $H_3BO_3$  0,8; т-ра 40–50°,  $D_k$  6–18  $a/dm^2$ ,  $BT_k$  10–12%, pH и напряжение как в первом случае. Часть I см. РЖХим, 1956, 29708. Из резюме автора

40299. О механизме пористого хромирования. Б. Исследование внутренних напряжений. Фирой (Asupra mecanismului de cromare poroasă. B. Studiul tensiunilor interne. Firoiu I.), Rev. chim., 1957, 8, № 9, 574–579 (рум.; рез. русск., франц., нем., англ.)

Изучено влияние  $D_k$ , т-ры электролита и конц-ии  $CrO_3$  на внутренние напряжения (ВН) Cr-осадков с помощью гибкого катода. В качестве последнего использовалась стальная пластинка размером 65 × 8 × 0,078 мм, которая нижним концом жестко закреплялась в текстолитовой колодке. Верхний свободный конец катода соединялся с помощью Pt-провода со стрелкой индикатора. Опыты производились в трех различных электролитах, содержащих 150, 250 и 350  $g/l$   $CrO_3$  при т-рах 50 и 55° и  $D_k = 20, 30, 40$  и 50  $a/dm^2$ . Во всех случаях  $CrO_3/SO_4^{2-} = 100$ . На основе полученных кривых отклонения стрелки индикатора по времени были рассчитаны значения зависимости отклонения гибкого катода от толщины

Cr-покрытия. ВН рассчитывались по ф-ле:  $\sigma = \frac{1}{3} ES^2 Z / l^2$ , где  $\sigma$  — значение ВН в  $kg/cm^2$ ;  $E$  — модуль упругости Cr, равный  $2 \cdot 10^6 kg/cm^2$ ;  $t$  — толщина осадка Cr в см;  $S$  — толщина гибкого катода в см;  $l$  — длина катода в см;  $Z$  — отклонение стрелки индикатора. Значения  $\sigma$  колеблются между 4100 и 6800  $kg/cm^2$ , заметно превосходят предел прочности Cr. Кривые зависимости ВН от  $D_k$  проходят через минимум, причем осадки с миним. пористостью являются менее напряженными. Увеличение т-ры электролита и конц-ии  $CrO_3$  уменьшает ВН в осадках.  $D_k$ , т-ра электролита и конц-ия  $CrO_3$  аналогично влияют на ВН, как и в случае пористости, что подтверждает результаты, ранее полученные автором при изучении пористости Cr-покрытий. См. РЖХим, 1958, 18601. Я. Матлис

40300. Хромирование. Улучшенная ванна прямого хромирования. Вейнер (Die Verchromung. Ein verbessertes D-Chrombad (D-Chrombad «RW»). Weinger R.), Metallwaren-Ind. und Galvanotechn., 1956, 47, № 10, 438–444 (нем.)

Приведены краткие сведения о ваннах хромирования, в том числе о саморегулирующихся ваннах. Для прямого хромирования меди и латуни применяется ванна, содержащая  $CrO_3$  (в виде  $Na_2CrO_4$ ).  $Cr^{3+}$  и посторонние анионы (соли неорганич. к-т). Т-ра р-ра 18–30°,  $D_k = 20–80 a/dm^2$ ,  $BT_k = 30–40\%$ , уменьшается с повышением т-ры: при 37°  $BT_k = 22\%$ . Аноды — Pb или магнетит, РС лучше, чем у обычных ванн, осадки — светло-серые, матовые, твердость меньше обычной твердости Cr-покрытий, износостойкие, в толстых слоях осадки имеют сетку трещин. Скорость осаждения ~1  $\mu/min$  при  $D_k = 50 a/dm^2$ . При низких  $D_k$  получают пластичные осадки. Способность Cr-покрытий к полировке улучшается при прерывании тока на 10 сек. вскоре после начала электролиза. Ванна очень чувствительна к органич. примесям. М. Мельникова

40301. Изучение электролитического хромового покрытия. (Сообщение 1). Ава, Фусида (Awa Nobuteru, Fusida Osamu), Нихон киндзюку гаккайси, J. Japan. Inst. Metals, 1957, 21, № 7, 447–449 (японск.; рез. англ.)

Для получения однородного по толщине электролитич. Cr-покрытия устанавливают вокруг катода рамку так, что катод становится центром новой катодной пластины, грани которой образует рамка. Указанным способом получены покрытия, имеющие толщину 5  $\mu$  в центре и ~4  $\mu$  по периферии. Способ пригоден для хромирования плиток Иогансона.

Из резюме авторов 40302. Покрытие Sn-Ni-сплавом. Гор, Лауэнхейм (In tin-nickel the new plating finish you need? Gore R. T., Lowenheim F. A.), Iron Age, 1956, 177, № 22, 59–61 (англ.)

Описаны свойства и области применения сплава Sn-Ni (65% Sn, 35% Ni). М. Мельникова

40303. Перспективы развития методов контроля гальванических ванн. Пангфорд (The future of electroplating solution control. Langford K. E.), Prod. Finish., 1956, 9, № 7, 129–134 (англ.)

Обзор. М. Мельникова

40304. Определение размеров фильтра. Габриэльсон (What size filter? Gabrielson Gunnar), Metal Finish., 1957, 55, № 7, 50–51 (англ.)

Рассмотрено дифференциальное ур-ние материального баланса загрязнений (анодного шлама), возникающих в электролитич. ванне при проведении электролитич. осаждения металлов. В результате интегрирования этого ур-ния и последующих упрощений выведено ур-ние, позволяющее определить производительность фильтра, необходимую для расчета его размеров  $Q = G/C$ , где  $Q$  — вес р-ра, проходящего в еди-



ницу времени через фильтр;  $G$  — кол-во загрязнений, образующихся в единицу времени при растворении анода;  $C$  — допустимая концентрация загрязнений в р-ре в мг/кг. Это уравнение может быть использовано для расчета производительностей фильтров во всех других процессах, в которых имеет место непрерывное образование загрязнений и непрерывное их удаление из р-ра путем фильтрации. В. Реутский

**40305. Природа, причины и значение пористости электролитических осадков. II. Радиографическое определение пористости электролитических осадков.** Огберн, Хилкерт (The nature, cause and effect of porosity in electrodeposits. II. Radiographic detection of porosity in electrodeposits. Ogburn Fielding, Hilker Margaret), Techn. Proc. Amer. Electroplaters' Soc., 1956, 256—259 (англ.) Сообщение I см. РЖХим, 1955, 7871

**40306. Влияние загрязнений и очистка растворов для электроосаждения.** Юинг, Смит, Дау (Effects of impurities and purification of electroplating solutions. Ewing D. T., Smith A. J., Dow W. O.), Techn. Proc. Amer. Electroplaters' Soc., 1956, 44—49 (англ.)

См. также РЖХим, 1955, 26778; 1956, 1432.

**40307. Современное оборудование для определения pH и его применение при отделке металлов.** Эванс (The development of modern pH instrumentation and its applications in metal finishing. Evans R. S.), Metal Finish. J., 1956, 2, № 15-16, 79—88 (англ.)

Обзор новых pH-метров со стеклянными электродами и области их применения, контроль р-ров и покрытий. М. Мельникова

**40308. Перспективы развития алюминиевой промышленности.** Китагава (Kitagawa Jiro), Korô kagaku dзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 8, 947—950 (японск.)

**40309 II. Электрод для гальванического элемента, в частности для аккумулятора, и способ его изготовления.** Грабе (Elektrod för galvaniska element, särskilt ackumulatorer samt sätt att framställa densamma. Grabe A.) [AB Fullmånen]. Швед. пат. 148409, 11.01.55

В электроде для гальванич. элемента, в частности для аккумулятора, недостаточно токопроводящие волокна (или нити), входящие в состав активного в-ва электродной массы, покрываются слоем того же металла, который в нее входит, такой толщины, чтобы при прохождении тока и в случае формирования электрода она оставалась бы постоянной. М. Голомбик

**40310 II. Способ проведения электролитического процесса.** Ницшке (Verfahren zur Durchführung elektrolytischer Prozesse. Nitzschke Oswin) [Chemische Werke Hüls A.-G.]. Пат. ФРГ, 923842, 21.02.55

Патентуется способ проведения электролитич. процесса, в котором один из электродов состоит из растекающегося по твердой металлич. поверхности (ТПП) обновляемого слоя жидкого металла (ЖМ), отличающийся тем, что обновление слоя ЖМ путем орошения движущихся ТМПП осуществляется преимущественно в поперечном направлении к ТМПП. Орошение несущих ТМПП, расположенных более или менее вертикально по отношению к горизонтальному валу, осуществляется через этот вал. Способ иллюстрируется шестью схематич. приемами исполнения: 1) вращающийся цилиндр с конич. верхом, на который подается струя ртути; 2) вращающийся открытый цилиндр, орошаемый в двух точках; 3) бесконечная лента движется вокруг двух вертикальных валов и орошается в двух местах; 4) вращающийся диск орошается у периметра выше оси вращения; 5) вращающийся диск орошается

через вал; 6) вращающийся диск орошается из внешней трубы, подведенной к центру вращения.

**40311 II. Электролизер с ртутным наклонным катодом.** Вурбс (Elektrolysenzelle für das Amalgamverfahren mit geneigten, von Quecksilber überflossenen Kathoden. Wurbs Alfred). Пат. ФРГ 949049, 13.09.56

Патентуется ванна для электролиза р-ров хлоридов щел. металлов с проточным Hg-катодом, основное отличие которой в том, что она смонтирована из V-образных сегментов из малоуглеродистого железа или другого легкоамальгамируемого материала с соотношением вертикаль:горизонталь сегмента предпочтительно 10:1 (наклон стенок  $\geq 45^\circ$ ). Катодом является Hg, стекающая по стенам сегментов, аноды — графитовые, расположенные параллельно катоду на расстоянии от него в несколько мм. Патентуется конструктивное устройство узлов и деталей. Приведены соответствующие чертежи, поясняющие устройство ванны. В. Зиновьев

**40312 II. Приспособление для фиксации расстояния между анодом и катодом в электролизерах с горизонтальным катодом.** Хартман (Vorrichtung zum Verstellen des Abstandes zwischen Anoden und Kathoden in Elektrolysezellen mit unter den Anoden liegenden horizontalen Kathoden. Hartmann Rudolf) [Farbwerke Hoechst A.-G. Vormal's Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 944942, 28.06.56

Электролизер с Hg-катодом для водн. р-ров NaCl и KCl имеет приспособление, с помощью которого регулируется межэлектродное расстояние. Приспособление обеспечивает газоплотность, подвижность катодного анода, возможность быстрой регулировки межэлектродного расстояния и имеет простую конструкцию. Токоведущий стержень графитового анода вводится в электролизер через керамику, направляющую втулку, сверху герметически смонтированную в крышку, а внизу — погруженную в электролит. Материал втулки имеет малый коэф. расширения, стоек к электролиту и продуктам электролиза. Приведен детализированный чертеж узла крепления. В. Зиновьев

**40313 II. Способ разложения амальгамы щелочного металла.** Тейлор (Sätt att sönderdela alkaliamalgam genom att bringa det i kontakt med en vätska. Taylor M. C.) [The Mathieson Alkali Works]. Швед. пат. 153702, 13.03.56

Способ разложения амальгамы (А) щел. металла водой или спиртом, молекула которого содержит менее 8-атомов 4 пропусканием через колонку с электродом в виде насадки из проводящего материала отличается тем, что насадка из проводящего материала, напр. графита, погружена в А, и разлагающая А жидкость распределяется тонкой пленкой по поверхности насадки. Аппарат для разложения А состоит из колонки с насадкой из графита с величиной зерна 9—10 мм; верх колонки окружен кольцевой камерой, сообщаемой с колонкой тремя рядами отверстий с diam. 4,8—5,6 мм. Выделяющийся  $H_2$  вызывает перемешивание А и жидкости и распределение последней в виде пленки по насадке.

**40314 II. Способ и аппарат для электролиза жидкостей** (Fremgangsmåde til elektrodialyse af en vædske og elektrodialyseapparat til fremgangsmådens gennemførelse) [Nederlandse Centrale Organisatie voor Toegepastnatuurwetenschappelijk Onderzoek]. Датск. пат. 79066, 4.04.55

Патентуется аппарат для электролиза жидкостей, его внутреннее устройство и метод проведения испытаний. М. Голомбик

**40315 П.** Способ электрической регенерации ионообменных смол. Сасаки, Миямото [Мицубиси касэй когё кабусики кайсэй]. Японск. пат. 575, 26.03.54 [Chem. Abstrs, 1955, 754 (англ.)]

Обработанную (насыщенную) гранулированную ионообменную смолу регенерируют, помещая её в водн. р-р, содержащий электролит, и пропуская постоянный ток при перемешивании. Э. Тукачинская

**40316 П.** Усовершенствованный метод обезжиривания деталей и аппаратуры с помощью фторированных растворителей. Мьель (Perfectionnements au dégrassage des pièces et appareillages à l'aide de solvants chlorés. Miel Gaston). Франц. пат. 1119809, 26.06.56

Метод удаления загрязнений при обезжиривании деталей и аппаратуры с помощью хлорированных растворителей заключается в том, что детали обрабатываются смесью, состоящей из одного или нескольких хлорированных р-рителей, как-то: трихлорэтилен или перхлорэтилен и по крайней мере одно фторированное производное (ФП) углеводорода под торговым названием «фреон» с точкой кипения, лежащей между 45–90°; конц-ия ФП вышеуказанной смеси 10–40%. Обезжиривание может производиться путем погружения деталей в ванну, содержащую холодную смесь, с последующей их сушкой. Р-р, содержащий 20–25% ФП, может использоваться в обычной обезжиривающей машине или для предварительной обработки деталей перед обычным обезжириванием. Р-р, содержащий 25–30% ФП, служит для обработки деталей, выгружаемых из машин для обычного обезжиривания. Машина, служащая для обезжиривания описываемым способом, состоит из 2 конич. резервуаров, закрытых металлич. сетками. Детали окунаются в жидкость резервуаров, после чего высушиваются на сетках. Летучие пары при этом отсасываются и поступают в конденсатор, где охлаждаются и конденсируются. Конденсат поступает в резервуар для хранения и вновь используется для обезжиривания. Я. Матлис

**40317 П.** Установки для непрерывной электрополировки проволоки. Кавасаки, Хигути, Огата, Сато [Сато Масанори]. Японск. пат. 8159, 11.12.54

Установка состоит из двух цилиндров (Ц), помещенных в электролизер. Внутренняя часть Ц изготавливается из электропроводного материала, с внешней стороны Ц покрываются толстым слоем изоляционного материала, напр. твердой резины. На внешней стороне Ц через каждые 5 мм располагаются многочисленные канавки, прорезанные на всю толщину изоляции так, что дном их служит внутренняя часть Ц, являющаяся анодом. Катодная пластинка помещается между Ц. Извне в электролизер подается проволока, подлежащая электролитич. полировке, которая, пройдя нижнюю канавку Ц одного, поступает на нижнюю канавку второго Ц, откуда снова направляется к первому Ц, но уже на вторую снизу канавку и т. д. Изоляция доньев канавок от электролита во время работы достигается тем, что донья плотно прикрываются витками полируемой проволоки. Миним. производительность такой установки при скорости движения проволоки 10 м/мин при расстоянии между Ц 1 м, при их диам. 6 см, высоте 20 см и при наличии 30 канавок равна 60 м проволоки в минуту. З. Завьялов

**40318 П.** Установка для электрополировки. Кинбергер, Грин, Фландерс, Флинн (Electropolisher. Kienberger Charles A., Greene Ralph E., Flanders Irving C., Flynn Arville R.) [United States Atomic Energy Commission]. Пат. США 2751344, 19.06.56

Приведена ф-ла изобретения, чертежи и описание установки для получения металлич. дисков (Ni) с высоким качеством и чистотой поверхности. Затем на

эти диски гальванич. путем наносят другой металл, напр. U. Образцы предназначены для аналитич. исследований и определения состава изотопов. Установка представляет L-образный сушпорт, смонтированный на плите, на которой установлен контейнер с помещенной внутри него подставкой-держателем для полируемого диска, являющегося анодом. Сушпорт поддерживает раздвижной цилиндрич. держатель, к которому подводится сверху ток для отрицательного электрода (катода); держатель электрически изолирован от сушпорта. Контейнер заполняют электролитом, 70%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Примерный режим электрополировки диска из Ni: сила тока 36 а, напряжение 12–15 в, время 2 мин.

Н. Короленко

**40319 П.** Ванна для осаждения блестящей меди. Остроу (Bath for plating bright copper. Ostrow Barnet D.) [Elechem Corp.]. Пат. США 2770587, 13.11.56

Ванна для осаждения блестящих осадков Cu отличается тем, что содержит, кроме CuCN, растворимое органич. или неорганич. Se-соединение, в котором валентность Se = 2. Конц-ия Se в электролите 0,0001–0,01 г/л. Соединение Se выбирается из класса селенидов, цианатов Se, фосфитов и тиосульфитов Se, из класса органич. в-ва: селеномочевины, селеноцианатов, селенидов азосоели и соединений ф-лы RSeH, где R — органич. радикал, имеющий 1–6 атомов C, когда он является алкилом, и 6–12 атомов C, когда он является арилом. Приведены примеры добавок и рецепты электролитов.

З. Соловьева

**40320 П.** Электроосаждение алюминия. Миллер, Бейкер (Electrodepositing aluminum. Miller Mike A., Baker Cole D.) [Aluminum Co. of America]. Пат. США 2763605, 18.09.56

Способ электроосаждения Al отличается составом электролита, состоящего из хлорида или бромиды Al, хлористоводородного гуанидина (CH<sub>5</sub>N<sub>3</sub>HCl) и одного ароматич. углеводорода (бензол, толуол, ксилол). Молярное соотношение галоида Al к CH<sub>5</sub>N<sub>3</sub>HCl 1,7:1 2,9:1 (2:1), а молярное соотношение ароматич. углеводорода к CH<sub>5</sub>N<sub>3</sub>HCl составляет 0,4:1. Электролит может также содержать нафтол или LiCl. Анод — Al, т-ра < 80° (20–60°). Предварительно покрываемая поверхность на 3 мин. включает в качестве анода в данном р-ре при D<sub>a</sub> ~ 0,54 а/дм<sup>2</sup>. Наложение переменного тока на постоянный приводит к образованию гладких толстых покрытий с хорошим сцеплением.

З. Соловьева

**40321 П.** Электролитическое осаждение циркония. Хамада. Японск. пат. 3258, 4.05.56

Zn(OH)<sub>2</sub> растворяют в HBF<sub>4</sub> и добавляют некоторое кол-во клея. Анод — Pt или уголь. Пример. 80 г H<sub>2</sub>BO<sub>3</sub> растворяют в 150 г 50%-ной HF, в полученном р-ре растворяют 60 г Zr(OH)<sub>4</sub>, после чего добавляют 0,2 г клея и 1 л H<sub>2</sub>O. Анод — платина или уголь. Катод — Cu-, Fe- или бронзовая пластинка. Напряжение 2–3 в, D<sub>k</sub> = 1–3 а/дм<sup>2</sup>, pH электролита 4–4,5, т-ра 30–50°. За 1 час осаждается 8 мг/дм<sup>2</sup> циркония. В. Зломанов

**40322 П.** Ванны электроосаждения и методы покрытия. Хеспенхейд, Фост, Исари (Electrodepositing baths and plating methods. Hespeneheide Wilbur G., Faust Charles L., Esarey Bernard J.) [American Brake Shoe Co.]. Пат. США 2763606, 18.09.56

Способ электроосаждения обкладок для подшипников из сплава Cu-Pb, образующего твердый р-р Pb с Cu, равномерного по поперечному сечению и свободного от поверхностных и внутренних неравномерностей, отличается составом электролита (в г/л): CuCN 50–120; глюконат Pb в кол-ве, соответствующем конц-ии Pb, 0,1–10; KCN<sub>своб</sub> 1–50; гидроокись щел. металла до pH 8,5.

З. Соловьева



**40323 П.** Метод катодной и анодной обработки внутренней поверхности трубок. Хейс (Verfahren zur kathodischen und anodischen Behandlung der Innenflächen von Rohren. Heyes Josef) [Dr. W. Kampschulte & Cie]. Пат. ФРГ, 942122, 26.04.56

Чтобы получить равномерное покрытие при гальванической обработке внутренних поверхностей трубок и буров небольшого диаметра и избежать замыкания внутреннего электрода (ВЭ) с покрываемой трубкой, патентуется использование ВЭ, покрытого пористым изолирующим слоем, в порах которого происходит разряд ионов. В качестве ВЭ предлагается использовать Al-проволоку любого желаемого диаметра, покрытую окисным слоем, толщиной 10—20 м. Сопротивление подобного ВЭ в электролите незначительно.

В. Зиновьев

**40324 П.** Приспособление для электролитической обработки деталей. Шнарр (Einrichtung zur elektrolytischen Behandlung von Waren. Schnarr Heinrich) [Eriedr. Blasberg, G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 942005, 26.04.56

Патентуется устройство, расположенное над ванной для электролитич. обработки деталей, позволяющее контролировать прохождение тока через каждую подвеску с деталями, а также переходное сопротивление в месте соприкосновения подвески с токонесущей штангой (ТШ). Устройство состоит из дополнительной штанги (ДШ), промывающей к ТШ через изолятор, лампы накаливания, подключенной к ДШ и к контрольному электроду, опущенному в электролит. При опускании в электролит подвески с деталями она своим U-образным крюком замыкает ТШ с ДШ, тем самым включая лампу накаливания, по степени свечения которой определяется наличие и величина тока, идущего на подвеску. Приведена схема устройства.

В. Зиновьев

**40325 П.** Аппарат для нанесения гальванических покрытий на полосы и прутки. Маклейн (Appareil de galvanoplastie. Maclean William Donald). Франц. пат. 1116554, 9.05.56

Аппарат состоит из ванны, в которую погружаются покрываемые изделия на решетке спец. конструкции. Изделия располагаются в два ряда по несколько штук друг над другом. Ток подводится к изделиям медными шинами, которые укреплены на торцовых концах той же решетки и замыкают ток лишь после погружения всех изделий в ванну, чем обеспечивается одинаковая продолжительность покрытия верхних и нижних изделий. Достигается это путем погружения контактов шин в стаканчики с электролитом, к которым подведен питающий ток. Стаканчики помещаются на торцовых бортах ванны, контакты расположены так, что опускаются в стаканчики лишь после того, как все изделия погружены в р-р.

Ю. Арсонсон

**40326 П.** Установка для твердого хромирования цилиндров моторов из легких металлов. Руфф (Anordnung zum Hartverchromen von Leichtmetallmotorenzylindern. Ruff Wolfram). Пат. ФРГ 959776, 14.03.57

Патентуется конструкция установки (У) для твердого хромирования цилиндров моторов из легких металлов, в которой верхняя и нижняя части катода, подводимые к краям находящегося в вертикальном положении цилиндра, исключают возможность краевого эффекта. Анодом в У служит трубка, которая проходит через цилиндр и входит в верхнюю и нижнюю части катода. Изоляция катода от анода осуществляется с помощью стекла или керамич. массы. У отличается от существующих тем, что верхняя часть катода изготовлена в виде сосуда, в который наливается электролит, а нижняя часть в виде чашки. При хромировании в верхнюю часть катода заливает-

ся кол-во электролита, достаточное для проведения одноразового хромирования. Второй отличительной особенностью У является то, что в анодную трубку, проходящую через сосуд, образованный цилиндром и обеими частями катода, вмонтирована мешалка. В У может быть одновременно закреплено несколько цилиндров. В У предусмотрены возможность нагрева и охлаждения электролита.

М. Кристалл

**40327.** Вращающийся колокол для покрытия мелких деталей. Твелленкам (Massengalvanisierungsglockenapparat. Twellenkamp Walter) [Riedel & Co.]. Пат. ФРГ, 931382, 23.08.56

Недостатки колоколов (К) для покрытия мелких деталей заключаются в небольшом кол-ве электролита, который быстро обедняется и не позволяет работать с большой плотностью тока. Патентуется К с циркулирующим электролитом, снабженный насосом, который непрерывно перекачивает электролит из сборника в К, а из К электролит самотоком стекает в сборник. Можно интенсифицировать процесс покрытия, применив большие  $D_K$ .

В. Зиновьев

**40328.** Прибор для гальванического нанесения проводящего контактного слоя на клеммовые окончатия алюминиевых проводников. Клауснитцер (Gerät zur galvanischen Erzeugung leitender Kontaktschichten auf den Klemmenenden elektrischer Aluminiumleiter. Claussnitzer Johannes), Пат. ГДР 11507, 19.04.56

Концы Al-проводников, подсоединяемые непосредственно к электролитич. аппаратам, покрывают слоем Zn (контактно) и слоем Cu (гальванич. путем). Тем самым избегают их окисления и повышенного переходного сопротивления в контактах. Патентуется переносное компактное устройство (в виде набора инструментов) для нанесения токопроводящего контактного металлич. слоя на клеммовые окончатия Al-проводников (в виде ленты или проволоки). Устройство состоит из сосуда, представляющего собой анод, источника тока (батареи или аккумулятора), сопротивления, миллиамперметра, катодного вывода с контактом для подключения к Al-проводу. Сосуд закрыт крышкой из изоляционного материала. Крышка имеет отверстие, через которое опускается в электролит конец Al-проводника, подлежащий металлизации.

В. Зиновьев

**40329 П.** Автомат для нанесения гальванических покрытий. Бударж (Automatická galvanizovač Budař František). Чехосл. пат. 82957, 01.09.56

Приведено описание и чертежи овального автомата для нанесения гальванич. покрытий. М. Мельников

**40330 П.** Гальваническая ванна для электрических выпрямителей. Тейлор (Plating apparatus for electrical rectifiers. Taylor Herbert N.) [Westinghouse Air Brake Co.]. Пат. США 271839, 25.10.55

Патентуется способ крепления пластин в ванне для электролиза. И. Смирнов

**40331 П.** Метод химического никелирования и аппаратура. Толми, Крихан (Chemical nickel plating methods and apparatus. Talmey Paul, Crehan William J.) [General American Transportation Corp.]. Пат. США 2717218, 6.09.55

Патентуемый метод хим. никелирования внутренней поверхности полых контейнеров, изготовленных из Cu, Ag, Au, Al, Fe, Co, Ni, Pd и Pt, отличается тем, что контейнер, содержащий некоторое кол-во электролита, вращается вокруг горизонтальной оси. Р-р для никелирования содержит  $Ni^{2+}$  и гипофосфит, т-ре р-ра близка к т-ре кипения. Р-р циркулирует через контейнер и подогреватель, находящийся вне контейнера, что обеспечивает необходимую т-ру р-ра.

М. Мельников

40332 П. Способ извлечения фтора, содержащегося в шламах полировальных ванн. Бём, Фольрат, Панцер, Шнейдер (Verfahren zur Wiedergewinnung von in Glänzbadschlammern enthaltenem Fluor. Böhm Anneliese, Vollrath Kurt, Panzer Günter, Schneider Wilhelm) [Verreinigte Aluminium-Werke A.-G.]. Пат. ФРГ 957476, 7.02.57

Шлам из ванны для полировки Al, состоящий в основном из  $NH_4HF_2$  и HCl (к-ты) и содержащий ~25%  $H_2O$ , обрабатывается NaOH. На 100 вес. ч. сухого шлама прибавляется 25—45 вес. ч., предпочтительно 35, NaOH. Смесь выдерживают при периодическом перемешивании до растворения NaOH, после чего нагревают во вращающейся печи до 500—600°. Образующийся после удаления  $H_2O$  и  $NH_3$  продукт содержит ~72% криолита, 22%  $AlF_3$ , 6%  $Al_2O_3$  и может добавляться в электролит при электролитич. получении Al из расплавов.

Л. Херсонская

40333 П. Электролитическое получение титана. Шмидт (Electrolytic production of titanium. Schmidt W.), Австрал. пат. 166418. 19.01.56

Патентуется процесс получения Ti или его сплавов путем электролиза расплава безводн. солей неорганич. к-т, содержащего  $TiCl_4$  или низшие хлориды Ti. Катод — жидкий, из металла или смеси металлов. Ti не растворяется в металле катода в значительных кол-вах, но абсорбируется им с образованием суспензии. Процесс электролиза облегчается тем, что металл катода восстанавливает  $TiCl_4$  до низших хлоридов.

М. Мельникова

См. также: Исследование  $MnO_2$  39066. Электропротвод, расплавов фторидов 39043. Электрокристал. серебра 39050. Анодные св-ва Al 39056. Электроокисление оксалата 39062. Хим. и электрохим. восстановление 39063. Восстановление сульфохлоридов 39064. Анодное окисление *n*-аминофенола 39065. Электроосмос бетона 40484. Регенерация щелочи 40993. Получение глутаминовой к-ты 40717. Угольные и графитовые электроды 40937.

КЕРАМИКА.

СТЕКЛО. ВЯЖУЩИЕ ВЕЩЕСТВА. БЕТОНЫ

Общие вопросы

Редакторы П. П. Будников, С. П. Горелкина, А. С. Пантелеев

40334. Научно-исследовательская работа по химии и технологии силикатов (1936—1956 гг.). Безбородов М. А., Мазелев Л. Я., Жунина Л. А., Сб. научн. тр. Белорусск. политехн. ин-т, 1957, № 66, 91—116

40335. Необычная форма силиката неодима. Виккерс, Седлачек (An unusual form of neodymium silicate. Vickery R. C., Sedlacek R.), Research, 1957, 10, № 9, 371—372 (англ.)

К порошку свинцово-силикатного стекла прибавили 1% окиси неодима, затем стекло плохо перемешали и недостаточно расплавили, после чего оно содержало нерастворившийся остаток окиси неодима. Микроскопич. испытания показали, что «островки» окиси были центрами образования анизотропных иглообразных кристаллов с углом погасания 90°; они не разрушались под действием к-т HCl,  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$  и конц. щелочей. Качеств. микроанализом обнаружено присутствие в них только неодима и  $SiO_2$ . А. Черепанов

40336. Теплопроводность. XIII. Влияние микроструктуры на теплопроводность однофазной керамики. Харват, Кингери (Thermal conductivity. XIII.

Effect of microstructure on conductivity of single-phase ceramics. Charvat F. R., Kingery W. D.), J. Amer. Ceram. Soc., 1957, 40, № 9, 306—315 (англ.)

При  $t$ -рах 0—1000° сравнивается теплопроводность (Т) монокристаллов и Т поликристаллич. керамики с точки зрения оценки влияния микроструктуры (М) на Т поликристаллич. керамики. Испытуемые образцы получали гидростатич. прессованием определенной гранулометрии сухих порошков без связки. Размер зерен образцов контролировали  $t$ -рой и временем обжига. Образцы  $TiO_2$  и  $CaF_2$  обжигали только в глобальной печи, а образцы  $MgO$  и  $Al_2O_3$  — дополнительно в газо-кислородной печи с футеровкой из  $ZrO_2$ . Показано, что до  $t$ -р, при которых начинает оказывать влияние на Т собственное излучение (СИ) материала, Т чистой однофазной керамики с нулевой пористостью соответствует Т монокристалла данного материала. При этом СИ монокристалла начинает оказывать влияние на Т выше 300°; СИ поликристалла керамики до 1000° оказывает на Т незначительное влияние. На Т поликристаллич. керамики оказывает значительное влияние характер пор. Небольшие кол-ва примесей значительно понижают Т материалов, имеющих высокую Т, особенно при низких  $t$ -рах. Приведен большой графич. материал, характеризующий Т и термич. сопротивление  $MgO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$  и  $CaF_2$  в различных условиях. Часть XII см. РЖХим, 1957, 38365. А. Ч.

40337. Номограммы для поляризационной микроскопии. I. Двойное лучепреломление, толщина и разность хода. Грюнлинг (Nomogramme zur Polarisation-Mikroskopie. I. Doppelbrechung, Dicke und Gangunterschied. Grünling Hermann), Keram. Z., 1957, 9, № 11, 605—607 (нем.)

Между двойным лучепреломлением ( $\Delta n$ ), истинной толщиной кристалла ( $D$ ) и разностью хода лучей ( $\Gamma$ ) существует следующая зависимость:  $\Delta n \cdot D = \Gamma$ . Поэтому, зная две величины, всегда можно определить третью. Разность хода лучей определяют с помощью кварцевого клина или компенсатора Берека. Истинную толщину кристалла можно (в случае прозрачного шлифа) рассчитать из дупреломления известных минералов, а в случае иммерсионных препаратов толщина кристаллов, имеющих форму призм или игл, может быть определена с помощью окулярмикрометра. Чаще всего в иммерсионных препаратах определяют кажущуюся толщину кристалла ( $d$ ). Истинная толщина рассчитывается по ф-ле:  $D = d \cdot n/n_1$ , где  $n$  — коэф. преломления исследуемого тела, а  $n_1$  — коэф. преломления среды, в которой находится фронтальная линза объектива при измерении, напр. коэф. преломления воздуха (1), воды (1,33) или кедрового масла (1,51). Для быстрого определения дупреломления предложена номограмма. Номограмма состоит из двух параллельных вертикальных прямых, соединенных по диагонали третьей прямой. На левой вертикальной оси отложены значения  $\Gamma$  в  $\mu$ ,  $d$  в  $\mu$  и  $n$ ; на правой вертикальной оси —  $D$  в  $\mu$  и  $n$ . На диагонали отложены значения  $\Delta n$  и  $n/n_1$ . При известных  $D$  и  $\Gamma$  значение  $\Delta n$  определяют по точке пересечения диагонали с прямой, соединяющей значения  $D$  и  $\Gamma$ . Если известно значение  $d$  и  $n/n_1$  то пересечение прямой, соединяющей эти значения, с правой осью дает значение  $D$ , а зная  $D$ , определяют, как указано выше,  $\Delta n$ . Если измеренные значения не укладываются в номограмме, то в ур-ние  $\Delta n = \Gamma/D$  вводят общие множители. Общими множителями обычно являются целые числа: 2, 5 и 10.

В. Кушаковский

40338. Определение кремнезема и окиси магния в известняке. Облицка (Oznaczenie krzemionki i magnezu w kamieniu wapiennym. Oblicka Ma-



ria), Szklo i ceramika, 1957, 8, № 11, dodatek, 2—5 (польск.)

Описаны разработанные и проверенные в заводских лабораториях методы ускоренного определения  $\text{SiO}_2$  (I) и  $\text{MgO}$  (II) в известняках (И). Для определения I берут навеску и 0,2 г (при содержании  $\text{I} > 1\%$ ) или 0,5 г (при  $\text{I} < 1\%$ ) и сплавляют с 3—6 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; по выпаривании слыва водой добавляют 25—50 мл  $\text{HCl}$  (к-ты), разбавляют р-р до 100 мл. К 10—20 мл р-ра добавляют 10 мл 15%-ного р-ра  $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Через 30 мин. измеряют интенсивность желтого окрашивания р-ра образующимся комплексным соединением  $\text{H}_4[\text{Si}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  при помощи фотоколориметра Visomat KWT. За 7 час. можно сделать анализ 5—6 проб И. Расчет содержания I в II производят, пользуясь предварительно составленной градуировочной кривой по образцам чистой I. Данные фотоколориметрич. определения I отличаются от данных весового хим. анализа на 4—20% и вполне удовлетворительны для практич. целей. Можно также определять содержание I, пользуясь теми же реактивами, но оценивая окраску комплекса визуально путем сравнения цвета с цветом заготовленных стандартных р-ров; однако визуальное определение менее точно. Для определения II берут 1 г И, сплавляют с 5 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , отделяют ионы I,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  и  $\text{CaO}$  обычными методами. К фильтрату после отделения  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  добавляют  $\text{HCl}$  до появления красного цвета метиленового индикатора, доводят т-ру до 70—80° и добавляют р-р 8-оксихинолина и 20 мл  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Осадок  $\text{Mg}(\text{C}_6\text{H}_5\text{ON})_2$  отфильтровывают, высушивают при 105° и взвешивают; расчет содержания II вычисляют по ф-ле:  $\% \text{MgO} = 0,11568 \cdot 100 \text{ в/а}$ , где  $\text{в}$  — вес осадка,  $\text{а}$  — вес навески И. Точность определения II выше, чем по методу осаждения фосфорнокислого Mg; время определения 1,5 часа (по фосфорному методу 12 час.). С. Глебов

40339. Переработка сланцевых глин. Герман (Die Aufbereitung des Schiefertones. Hermann Fritz), Ziegelindustrie, 1957, 10, № 23, 762—765 (нем.)

Для получения качеств. продукции из сланцевых глин необходимо тонкое измельчение. В большинстве случаев, из-за высокой карьерной влажности этих глин, необходимо применять метод мокрого помола. Для тонкого измельчения по этому методу рекомендуется применение бегунов мокрого помола, валцов и на окончательной стадии — нового агрегата, представляющего собой закрытый с торцевой стороны цилиндр (длина  $\sim 1$  м, диаметр  $\sim 1$  м), внутри которого вращаются 4 лопасти. Материал подается в цилиндр шнеком. Выход глины осуществляется с помощью лопастей, которые продавливают глину через дырчатый кожух. Отмечается, что применение такого метода переработки способствует улучшению качества продукции. П. Беренштейн

40340. Обогащение каолина Чикмакульского месторождения. Яковлева Т. И., Бюл. научно-техн. информ. Всес. ин-т научно-исслед. и проектн. работ огнеупорн. пром-сти, 1957, № 3, 3—8

Приведены геологич. характеристика, данные по механ., минералогич. и хим. составу и результаты обогащения (по комбинированной схеме) для получения огнеупорного сырья. Г. Воробьев

40341. Месторождения глин Хеттенлейдехейм-Эйзенбергского бассейна. Клаузе (Die Pfälzer Tone des Hettenleidelheim — Eisenberger Beckens. Klaus K.), Keram. Z., 1957, 9, № 12, 632—634 (нем.)

Рассматриваются свойства и области применения глин и глинистых песков. П. Беренштейн

См. также: Новые методы анализа силикатов 39392. Бентонит 39266.

## Керамика

Редакторы С. В. Глебов, С. И. Горелкина, В. В. Клыкова

40342. Определение текучести керамических суспензий. Антоневич Н. К., Стекло и керамика, 1957, № 12, 17—18

Описываются вискозиметр и метод определения текучести керамич. суспензий, позволяющих получать сравнительные показатели при различных определениях. Указывается, что для этого необходимо соблюдать следующие условия: постоянную т-ру, наиболее приемлемая величина которой составляет 20°, одинаковую первоначальную высоту столба жидкости (70 мм), постоянство сечения отверстия, через которое вытекает суспензия (конич. отверстие с верхним диам. 8 мм, нижним 6 мм и высотой 8 мм). С целью устранения влияния загустеваемости шликеров на показатели текучести сконструировано приспособление для перемешивания их непосредственно в вискозиметре. Перемешивание производится в течение 10—15 мин. и по окончании его после 30 сек. спокойного стояния суспензий открывают сливное отверстие и производят определение текучести.

Г. Масленников  
40343. Проблемы пластичного керамического формования. Хаазе (Probleme der plastischen keramischen Formgebung. Haase Th.), Ziegelindustrie, 1957, 10, № 24, 781—783 (нем.)

Пластичные массы отличаются от идеальных жидкостей тем, что их вязкость не является константой в-ва, а зависит от скорости истечения. При больших скоростях вязкость пластичных масс может уменьшаться в 10 и более раз. При малых скоростях выдавливания массы из мундштука происходит скольжение отдельных слоев массы относительно друг друга, что приводит к образованию структурных трещин. Это явление объясняется повышенной вязкостью формовочных масс. Различные конструкции мундштуков и прессов для непрерывного прессования лишь уменьшают, а не уничтожают образование трещин. При больших скоростях выдавливания керамич. массы ведут себя как идеальные жидкости и увеличение скорости прессования приблизительно в 100 раз позволило бы полностью избежать образование трещин.

В. Кушаковский  
40344. Влияние способов приготовления и формовки на однородность формовочных масс. Гюнтер (Einfluß der Gemengebereitung und des Einlegens auf die Homogenität. Günther Rudolf), Glas-techn. Ber., 1957, 30, № 4, 115—116 (нем.; рез. англ. франц.)

40345. Новая испытательная аппаратура для контроля качества. Уэйнтритт, Перрикони (New testing equipment for quality control. Weintritt D. J., Perricone A. C.), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1957, 36, № 11, 401—405 (англ.)

Повышение качества продукции керамич. изделий, в особенности литых, требует методич. контроля свойств шликера. Рекомендуются три прибора, позволяющие осуществлять такой контроль. Новый ротационный вискозиметр, указывающий непосредственно в абс. единицах величины пластич. вязкости, предела текучести, напряжения сдвигу после тиксотропного загустевания шликера. Лабор. фильтр-пресс низкого давления, способный заменить метод гипсовых тигельков при определении скорости водоотдачи шликера и позволяющий ее контролировать в процессе произ-ва. Точное измерение объема фильтрата при совместном измерении вязкости дает ценные данные о литейных качествах шликера. Предлагаемый фильтр-

пресс интересен также тем, что позволяет получить чистый фильтрат для анализа растворимых солей. Описывается также прибор для прямого и быстрого определения газопроницаемости и пористости керамич. образцов.

**А. Говоров 40346.** Свойства и применение специальных керамических материалов для химической и физической аппаратуры. Кавасима, Кэмикару эндзиниярингу, Chem. Engng, 1957, 2, № 10, 875—885 (японск.). Обзор. Описаны свойства и применение керамич. материалов: на основе чистых окислов (спеченных  $Al_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $ZrO_2$ ,  $BeO$ ,  $ThO_2$ , шпинели  $MgO \cdot Al_2O_3$ ),  $SiO_2$ , муллитового, кордиеритового, цирконового фарфоров, карбидов, боридов, силицидов, нитридов, керметов. Приведены таблицы свойств и графики.

**И. Михайлова 40347.** Электромагнитный железоотделитель для керамических шликеров. Водак (Elektromagnetický odželežovač karamických kalů. Vodač V.), Stavivo, 1957, 35, № 12, 490—491 (чешск.; рез. русск., нем., англ., франц.).

Описано устройство, работа и производительность нового сепаратора для отделения Fe, сепаратор сделан на Западночешском керамич. з-де в Горни Бржица по чертежам НИИ технологии и механизации строительства.

**Из резюме автора 40348.** Прибор для определения коэффициента теплопроводности строительных материалов. Рудак (Прилад для визначення коефіцієнта теплопровідності будівельних матеріалів. Рудак В. К. С.), 36. наук. праць. Дніпропетр. інж.-будів ін-т, 1957, № 3, 82—90 (укр.).

Прибор основан на принципе стационарного теплового потока. Эксплуатационные показатели прибора: длительность определения 4—6 час., средняя т-ра образца при испытании 18—20°; тепловой поток (при толщине образца 10—20 мм) 80—160 ккал/м<sup>2</sup>·час; точность определения 3—5%.

**В. Храмченков 40349.** Влияние замораживания на прочность изделий строительной керамики (Доклад, 1957, 22—24 мая, Париж) (Effet du gel dans les matériaux de construction. Colloque tenu à Paris les 22—23—24 mai 57.—), Bull. Réunion internat. lab. essais et rech. matér. et constr., 1957, № 36—37, 1—93 (франц.).

**40350.** Ускоренное определение морозостойкости керамических изделий. Ангеницкая Р., Ольшанская З., Чумакова Е., Бушев И., Строит. материалы, 1957, № 7, 30

Описан ускоренный метод определения морозостойкости (М), основанный на зависимости М от механич. прочности материала. Испытание длится 3—5 час. Ин-том строительных материалов Академии строительства и архитектуры УССР разрабатывается упрощенная установка для применения предлагаемого метода испытания на М в заводских условиях.

**Д. Шапиро 40351.** Испытание на морозостойкость черепицы и строительного кирпича. Свитер (Frostprüfung an Dach- und Mauerziegeln. Swyter), Ziegelindustrie, 1957, 10, № 9, 305—310 (нем.).

Отмечаются недостатки методики испытания на морозостойкость, предусмотренной DIN 105: недостаточная сходимость параллельных определений; недостаточно точное описание методики определения; повреждение кирпича, возникшие в результате проведения испытания по DIN 105, не соответствуют по своему характеру повреждения, возникающим в обычной кирпичной кладке при ее замораживании и оттаивании. Предложен другой метод испытания на морозостойкость, согласно которому испытания проводятся на целых блоках кирпичной кладки, что более приближает испытание к практич. условиям. Кир-

пичный блок состоит из двух стенок толщиной в полкирпича размером 50 × 50 см и с расстоянием между стенками 6—8 см. Насыщение кирпичного блока водой производится обрызгиванием его поверхности водой в течение 24 час. Расход воды 100—150 л/час на 1 блок. Затем блок замораживается в камере при т-ре —15°. Т-ра измеряется в двух точках кирпичной стенки (считая по толщине) и в промежутке между стенками. После обрызгивания (в течение 30 мин.) водой поверхности кирпичных стенок производилось их оттаивание (50 раз). Так как этот метод громоздок и трудоемок, то был разработан промежуточный метод, согласно которому испытанию подвергался блок из четырех кирпичей, который насыщался спец. р-ром. Для этого блок укреплялся железной рамой, погружался в р-р на глубину 4 см и подвергался вращению со скоростью 10—11 об/мин. Насыщение продолжалось 46 час. при 40°. Замораживание блока при т-ре —15° производилось в камере в течение 5—5,5 час. (50 раз). Разработан также метод испытания черепицы на морозостойкость. Одной из особенностей этого метода является насыщение черепицы водой под вакуумом 200 мм рт. ст.

**Л. Плотников 40352.** Защита кирпичных стен от проникновения атмосферных осадков. Рехсн, Патвардхан (Protection against rain penetration in masonry walls. Rehse S. S., Patwardhan N. K.), Indian Concrete J., 1957, 31, № 9, 313—314 (англ.).

Приведены лабор. и полевые исследования по влиянию мыла, полученного взаимодействием жирных к-т с металлич. алюминием и кальцием, а также р-ра квасцов для обеспечения водонепроницаемости кирпичной кладки. Конц-ия р-ров мыла и квасцов соответственно находилась в пределах 2,5—7,5% и 1—2%. Р-р мыла нагревался и в горячем состоянии с помощью кисти наносился на внешние стороны обожженных кирпичей. Затем кирпичи сушились и на обработанную р-ром мыла поверхность наносился р-р квасцов, после чего кирпичи вновь подвергались сушке. Таким образом на поверхность кирпичей наносилось последовательно по три слоя. Высушенные и взвешенные кирпичи погружались на 1/4 высоты в воду. Кол-во абсорбированной воды измеряли через 1, 2, и 24 часа с момента погружения образцов. Оптимальная конц-ия р-ра мыла соответствовала 5%, а квасцов — 1%. Испытание кирпичей на продолжительность срока службы проводилось методом попеременного насыщения и сушки. Время насыщения соответствовало 6 час., а время сушки при 40 ± 5° — 18 час. Кол-во абсорбированной воды после 30 циклов составляло 2,23 и 2,30%. Обработанные по вышеописанному методу кирпичи после 144-часового непрерывного опрыскивания водой были совершенно водонепроницаемы, в то время как необработанные р-рами кирпичи пропускали воду через 8—10 мин. Описывается испытание на водонепроницаемость обожженных панелей размером 1830 × 1220 × 128 мм. Т-ра окружающей среды во время покрытия р-рами не должна быть ниже 10°.

**В. Горшков 40353.** Гидратация керамических изделий из лёссовых пород. Балакирев А. А., Полубояринов Д. Н., Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева, 1957, вып. 24, 117—123

Приводятся результаты исследования лёссовых пород, относящихся по своему зерновому составу к пылеватым суглинкам и супесям. Результаты зернового, минералогич. и хим. анализов лёссового сырья позволили предположить, что в процессе его обжига образуются различные кальциевые алюмосиликаты, оказывающие существенное влияние на свойства изделий. Образцы, изготовленные из лёссовой породы, предварительно измельченной до прохождения через



сито 36 отв/см<sup>2</sup>, после высушивания обжигали до т-р 600, 700, 800 и 900° с выдержкой 1, 2, 4 и 8 час. при каждой т-ре. На обожженных образцах были определены показатели гидратации (%), предела прочности при сжатии, водопоглощения и об. веса. Установлено, что диссоциация карбонатов практически заканчивается при обжиге до 700° с выдержкой 8 час. или при обжиге до 800° с выдержкой 2 часа. Дальнейшее повышение т-ры обжига и продолжительности выдержки вызывают снижение кол-ва активной гидратирующей извести. Указывается, что рациональная технология строительного кирпича из лёссовых пород должна предусматривать обжиг изделий при пониженных т-рах порядка 700—800° и процесс, обеспечивающий полную гидратацию кирпича до его естественной гидратации при хранении. Г. Масленникова

**40354. Исследования в области текстуры и пластичности как основа получения высококачественных изделий строительной керамики. Часть I. Хомайр (Textur- und Plastizitätsuntersuchungen als Grundlagen der Herstellung höherwertiger Ziegeleierzeugnisse. Teil I. Homayr J.), Ziegelindustrie, 1957, 10, № 8, 238—242 (нем.)**

Описаны различные нарушения текстуры кирпича, черепицы и других изделий грубой керамики. Исследовано влияние различных отощающих добавок на структуру изделий. Предложена конструкция ленточного пресса, уничтожающего нежелательную «структуру» глиняных формовочных масс. Л. Плутников

**40355. Простейший способ производства кирпича. Емельянов И., Колхозное произ-во, 1958, № 1, 37—39**

**40356. О пароувлажнении грубокерамических масс при производстве кирпича и каменных керамических изделий. Хюбнер (Betrachtungen über die Dampfaufschließung grobkeramischer Arbeitsmassen der Ziegel- und Steinzeugindustrie. Hübner Fritz), Euro-Ceramic, 1957, 7, № 12, 298—301 (нем.; рез. англ., франц.)**

Рекомендуется метод пароувлажнения в закрытом вертикальном барабане, заполненном паром. В барабане предусмотрено несколько этажей, через которые глиняная масса непрерывно проходит тонким слоем, равномерно увлажняясь. Отмечается, что при применении такого метода достигается равномерное увлажнение и однородное качество массы, что способствует ускорению процессов сушки и обжига. П. Беренштейн

**40357. Повышение качества кирпича из лёссовых глин. Кузьменко И., Строит. материалы, 1957, № 7, 28**

На Роменском кирпичном з-де «Строитель» (Сумская обл.) введением в шихту бурого угля достигнуто резкое повышение качества кирпича из лёссовых глин: повысилась связность формуемой массы, сократился срок сушки сырца в туннельных сушилках с 28 до 18 час. и улучшились условия обжига кирпича. Для устранения рамочных трещин рамки посыпались опилками; для ликвидации обжиговых трещин удлинен период охлаждения. Кирпич отвечал марке «100» и выше, при быстром же охлаждении он отвечал марке «75». Д. Шапиро

**40358. Строительная керамика из надугольных глин Северочешского бурогоугольного бассейна. Србек, Мареш (Stavební keramika z nadložního jihu SHR. Srbek F., Mareš I.), Stavivo, 1957, 35, № 11, 440—443 (чешск.)**

Надугольные глины (НГ) Северочешского бурогоугольного бассейна имеют состав (вес.%): SiO<sub>2</sub> 51,6, TiO<sub>2</sub> 1,14, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 21,8, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 8,88, CaO 1,20, MgO 0,50, S 0,21, R<sub>2</sub>O 1,20, п.п.п. 13,5. Проведенные опыты по изготовлению клинкера и плиток по способу полусухого прессования показали, что плотных изделий

из НГ получить нельзя, так как при т-ре обжига 1400° черепок получается вздутым, а при 1050° еще недостаточно спекается. Методами рационального анализа летучих (по Либигу и Фрезениус-Классену) определено, что п.п.п. НГ состоит из следующих частей (в вес.%): кристаллизационной воды глины 7,1, карбонатной CO<sub>2</sub> 4,4, S 0,21, C из органич. частиц 1,45, H<sub>2</sub> из органич. частиц 0,33. Если обеспечить удаление CO<sub>2</sub>, C и части связанной H<sub>2</sub>O из НГ путем прокалывания при 450°, то по способу полусухого прессования и пластичного формования из НГ удастся получить после сушки и обжига на 1100—1200° хорошо образцы клинкера и плиток темно-серого цвета с водопоглощением 0,7—2,2% и  $\sigma_{сж}$  2320—3150 кг/см<sup>2</sup>; никакого вздутия образцов при обжиге не наблюдается. Проведенные лабор. опыты дали возможность расширить область использования НГ для строительной керамики Чехословакии. С. Глебов

**40359. О применении дегидратированных глин в производстве ленточной черепицы. Топоркова А. А., Сб. тр. Респ. н.-и. ин-т местных строит. материалов, 1957, № 13, 179—190**

Приведена эксперим. работа с 5 глинами различной пластичности по изучению в полупроизводственных и заводских условиях влияния добавки к основному сырью дегидратированной глины в пределах 20—80% на формуемость, связующую способность масс, производительность пресса, на качеств. показатели сырья и обожженной черепицы. Изучалось влияние т-ры дегидратации от 300 до 500° на изменение физ. свойств глин (дисперсность и пластичность). Установлено, что при использовании очень пластичных глин оптимальная добавка дегидратированных глин находится в пределах 30—40%, при добавке 40% дегидратированных глин и формовке при вакууме 720 мм рт. ст. связующая способность масс остается очень высокой, производительность пресса не снижается, сроки сушки значительно сокращаются и прочность черепицы остается в пределах требований стандарта. Д. Шапиро

**40360. Свойства обожженных кровельных материалов в соответствии с требованиями стандарта. Матејка (Vlastnosti pálené krytiny ve světle normových předpisů. Matějka Jos.), Stavivo, 1957, 35, № 12, 491—493 (чешск.; рез. русск., англ., нем., франц.)**

Рассматриваются свойства керамич. кровельного материала: визуальные наблюдения, водопоглощение, прочность, морозостойкость, содержание дутиков, выцветы. Сравниваются действующие в настоящее время технич. условия, приводятся предположения и замечания. Из резюме автора

**40361. Глазурованная, облицовочная керамика (Беттервельд). Мюлендик (Gedanken zur Baukeramik aus Westerwälder salzglasiertem Steinzeug. Mühlen-dyck Wim), Keram. Z., 1957, 9, № 12, 644—649 (нем.)**

**40362. Рентабельный обжиг на механизированных заводах строительной керамики. Авенхаус (Wirtschaftliches Brennen in mechanisierten baukeramischen Betrieben. Avenhaus W.), Ziegelindustrie, 1957, 10, № 23, 753—759 (нем.)**

Рассматриваются условия рациональной эксплуатации печей для обжига строительной керамики. Отмечается, что применение шур-аппаратов обеспечивает экономию 25—30% топлива. Лучшие условия для работы шур-аппаратов достигаются при питании их топливом с размером кусков 0—18 мм. Приводятся следующие соотношения для расчета уд. расхода тепла на обжиг 1 кг изделий: а) для кольцевых печей при применении жидкого топлива, уд. расхода топлива, загружаемого шур-аппаратами,  $q=0,245t - 2,71 \cdot 10^{-4}t^2 + 3,26 \cdot 10^{-7}t^3$  ккал/кг; при применении газообразного

топлива  $q = 0,291t - 2,98 \cdot 10^{-4}t^2 + 3,82 \cdot 10^{-7}t^3$  ккал/кг; б) для туннельных печей при применении жидкого, или твердого топлива, загружаемого шур-аппаратами,  $q = 0,21t - 2,13 \cdot 10^{-4}t^2 + 2,74 \cdot 10^{-7}t^3$  ккал/кг, где  $t$  — т-ра обжига.

П. Беренштейн

40363. Обжиг кирпича в печах непрерывного действия, отопляемых мазутом с помощью горелок системы «Брюлакс». Брант (Some experiences of oil firing a continuous kiln by the «Brulax» system. Brant L. H.), Claycraft, 1957, 30, № 11, 623—625 (англ.)

Обжиг кирпича с добавкой в шихту угля проводили в двадцатикамерной печи длиной 55,5 м, с размерами камеры  $7,9 \times 4,3 \times 2,9$  м. Каждая камера вмещала 20 тыс. штук кирпича. Дымоходы сообщались с дымовой трубой (высотой ~ 4,9 м), расположенной на конце печи. Т-ру в печи повышали со скоростью 10 град/час; углерод в кирпиче легко выгорал. Выход высококачественного кирпича увеличился до 90% по сравнению с 78% (в случае обжига углем). Обжиг 1000 шт. кирпича требует ~ 141 л мазута. Приведены выгоды экономии при обжиге кирпича мазутом.

В. Роговцев

40364. Зона дыма. Бергау (Die Glockenzone. Bergau Günter), Ziegelindustrie, 1957, 10, № 24, 792—793 (нем.)

Рассматриваются условия рациональной работы зоны дыма кольцевых печей. При определении сечений дымовых очелков необходимо учитывать максим. скорость отбираемых газов, которая при наличии дымовой трубы составляет 3 м/сек, а при применении вентиляторов 10 м/сек. Наиболее целесообразным считается отбор  $\frac{2}{3}$  всех дымовых газов через ближайший к бумажному шибру очелок и  $\frac{1}{3}$  через остальные очелки.

П. Беренштейн

40365. Туннельная печь в кирпичной промышленности. Зоммер (Der Tunnelofen in der Ziegelindustrie. Sommer Gerh.), Klei, 1957, 7, № 10, 334—339 (нем.)

Описана туннельная печь для обжига клинкера, полнотелого и пустотелого кирпича. Печь работает на твердом топливе, предварительно измельченном в молотковой дробилке до размеров зерен  $\leq 5$  мм. Для загрузки топлива предусмотрены шур-аппараты. Размеры вагонеток: ширина 2,14 м, длина 2,3 м, высота садки 1,65 м. Садка на вагонетку: для полнотелого кирпича стандартного формата 2200 шт., для пустотелого кирпича размером 1,6 и 2,5 формата полнотелого соответственно 1440 шт. и 900 шт. Вес садки на вагонетке 6—9 т. Достигнутая производительность печи: при обжиге полнотелого кирпича 110 т/сутки, при обжиге пустотелого кирпича 85 т/сутки. Оптимальной производительностью считается 150 т/сутки. Факт. расход топлива 200—220 ккал на 1 кг продукции. Кол-во отбираемого из печи тепла 80—100 ккал/кг продукции. Мощность, потребляемая моторами, установленными на печи, 19 квт. Отмечается, что перепады т-р в зоне обжига печи практически равны нулю, в связи с чем достигнуто высокое качество обожженной продукции.

П. Беренштейн

40366. Отопление туннельной печи нефтью как средство снижения удельного расхода топлива при обжиге строительного кирпича. Мейси (Unorthodox oil firing as a means of efficiency in a tunnel kiln burning engineering bricks. Macey H. H.), Brit. Clayworker, 1957, 66, № 787, 225—234 (англ.)

Описывается реконструкция действующей туннельной печи длиной 78 м, в результате которой уд. расход топлива на обжиг и на сушку изделий снизился до 17,7 ккал на 1 т (меньше, чем у любой из известных печей). Брак в обжиге составляет 0,4%. В. Злочевский

40367. Ленточный пресс для пустотелого и дырчатого кирпичей. Андерс (Strangpresse für Hohl- und Gitterziegel. Anders Heinz), Ziegelindustrie, 1957, 10, № 14, 475 (нем.)

Для изготовления пустотелого и дырчатого кирпичей и блоков больших размеров (особенно при использовании тощих глин) рекомендуется использовать комбинированный агрегат, состоящий из мешалки и вакуумного ленточного пресса. Предварительно подготовленная масса проминается в мешалке и подводится к цилиндру, откуда шнеком направляется через мундштук в вакуум-камеру, где она при помощи ножей измельчается в стружку и вакуумируется. Указывается на необходимость для изготовления основных деталей агрегата использования улучшенных износостойчивых сталей.

Д. Шапиро

40368. Однорельсовая железная дорога в кирпичной промышленности. Винкель (Die Einschienenbahn in der Ziegelindustrie. Winkel J. H.), Ziegelindustrie, 1957, 10, № 21, 717—719 (нем.)

Описана однорельсовая железная дорога, предназначенная для внутривозовского транспорта на кирпичных заводах малой и средней мощности. Дорога выложена из рельсов длиной 3,8 м, обеспечивающей любое закругление колес.

П. Беренштейн

40369. Государственный комитет по хронометрированию и его деятельность в кирпичной промышленности. Фридрих (REFA und seine Anwendung in der Ziegelindustrie. Friederich Wolfgang), Ziegelindustrie, 1957, 10, № 23, 765—770 (нем.)

Описана деятельность Государственного (ФРГ) комитета по хронометрированию, организованного для оказания помощи заводам в рационализации произ-ва. Приводятся примеры проведения работ по оказанию технич. помощи на различных переделах кирпичного произ-ва (на карьере, при обработке сырья и приго-товления массы, а также при ручной формовке сырья).

П. Беренштейн

40370. О структуре огнеупоров, состоящих из  $ZrO_2$  и  $ZrSiO_4$ . Рокко, Шромек (Sulla struttura dei refrattari costituiti da  $ZrO_2$  e  $ZrSiO_4$ . Cocco A., Schromek N.), Ceramica, 1957, 12, № 12, 71—74 (итал.)

В Ин-те прикладной химии Триестинского ун-та (Италия) произведены микроскопич. исследования в отраженном свете (после травления 10%-ным р-ром HF) и рентгенографич. анализ циркониевого огнеупора белого цвета (I) и циркониевого огнеупора желтоватого цвета (II). Хим. состав I и II соответственно (вес. %):  $ZrO_2$  85,3, 60,1;  $SiO_2$  4,91, 34,16;  $Al_2O_3$  5,69, 5,39;  $CaO$  3,75, 0,25;  $Fe_2O_3$  0,11, 0,07;  $MgO$  0,18, 0,18. Установлено, что I состоит в основном из 2 фаз: моноклинной  $ZrO_2$ , стабилизированной добавкой  $CaO$ , и стекловидной связки (~15%), состоящей из цирконсодержащего стекла со включениями моноклинной  $ZrO_2$ ; II состоит из крупных кристаллов  $ZrSiO_4$  и связки, в которой обнаружен муллит, кварц и два вида стекла. После повторного обжига II на  $1740^\circ$  в стекле различаются небольшое кол-во  $ZrO_2$ ,  $ZrSiO_4$  и стеклофаза.

С. Глебов

40371. Сравнительное изучение методов определения термостойкости огнеупоров. Банерджи, Нанди (Comparative study of spalling test methods for refractories. Banerjee J. C., Nandi D. N.), Centr. Glass and Ceram. Res. Inst. Bull., 1957, 4, № 2, 82—84; Refractories J., 1957, 33, № 11, 488—490 (англ.)

Описаны и сравнены стандартные методы определения термостойкости (Т) огнеупоров: США — по ASTM C 107-47, Англии по BS 1902:1952, Индии по IS: 485-1953, Германии по DIN: 1068. Недостатками панельного испытания Т, принятого в США и Индии, являются невозможность испытания сложных по конфигурации или малогабаритных изделий, потребность



в большом кол-ве образцов (12—14), слишком высокая температура предварительного нагрева (1600—1650°), при которой малоогнеупорные образцы расплавляются или деформируются. Методика стандарта Англии позволяет испытывать любые по конфигурации образцы, но, поскольку испытание ведется при низкой т-ре (нагрев до 1000°, охлаждение на воздухе, 30 теплосмен), оно позволяет дать лишь качеств., а не колич. оценку Т огнеупоров. Проведено испытание Т шамотных огнеупоров различных марок по видоизмененной методике, применяемой в Англии при повышенных температурах 1100°, 1200, 1300 и 1400° с сохранением неизменными остальных условий. Опыты показали, что испытание особоответственных шамотных огнеупоров при 1000 и 1100° не оказывает на них никакого влияния; трещины начинают появляться при 1200°, а при 1400° огнеупоры не выдерживают 30 теплосмен. Огнеупоры для высоких т-р начинают растрескиваться при 1000° и сильно растрескиваются при 1200°. Предложено изменить стандарт Индии на определение термостойкости с повышением т-ры испытаний для особоответственных огнеупоров до 1400°, а огнеупоров для высоких т-р до 1200°.

В. Злочевский

**40372. Испытание деформации под нагрузкой при нагревании. Границы применения. Международное опытное изучение. Предложения по установлению европейского стандарта. Фурно** (L'essai d'affaissement sous charge a chaud. Limite de validités. Etude expérimentale internationale. Tentatives de normalisation a l'échelon européen. Fourneau R.), Rev. univers. mines, 1957, 13, № 10, 650—663 (франц.)

Описаны результаты работ научно-технич. комиссии Европейской Федерации по произ-ву огнеупоров по разработке проекта международного стандарта на испытание огнеупоров на деформацию под нагрузкой (ИДН) при высоких т-рах. Приведено сравнение стандартных методов ИДН в ФРГ, Бельгии, Франции, Италии, Нидерландах, Швеции и Швейцарии. Для унификации методов были изготовлены стандартные образцы динаса в ФРГ, полукислых огнеупоров в Бельгии, алюмосиликатных с 25—30%  $Al_2O_3$  в Италии, то же с 42—44%  $Al_2O_3$  во Франции и магнетитовых в Австрии. Основные различия в методике ИДН в разных странах заключаются в скорости подъема т-ры (8° в 1 мин. по немецкому DIN 1064 и 4° по французскому AFNOR 49—105) и в диаметре образца (50 мм по немецкому и 34 мм по французскому стандарту). Были проведены многочисленные параллельные ИДН 5 видов стандартных огнеупоров со скоростью подъема т-ры 4 и 8 град/мин на образцах диам. 34 и 50 мм по 20 образцов в лабораториях пяти перечисленных стран. Результаты ИДН всех видов огнеупоров по трем точкам: начало (0%), 0,6 и 40% деформации были подвергнуты статистич. обработке. Из полученных данных сделаны следующие предложения для рекомендации международного стандарта на ИДН: рекомендуемая скорость подъема т-ры 4 град/мин; в качестве начальной т-ры деформации следует принять не точку перелома кривой (0%), а 0,6% сжатия образца по длине; диаметр образца должен быть равен 50 мм; диаметр трубы нагревательной печи 100 мм. Рекомендуемые нормативы дают значительно лучше сходящиеся результаты ИДН для всех видов огнеупоров, чем методика отдельных стран.

В. Злочевский

**40373. Контроль качества литых огнеупоров. Стоун** (Quality control for cast refractories. Stone Alan), Ceramic Age, 1957, 70, № 4, 20, 21, 36 (англ.)

В отделении огнеупоров на з-дах Corning Glass введен контроль качества изделий в процессе произ-ва. Он охватывает контроль исходных материалов, контроль технологич. процесса и 100%-ный контроль изделий

на операциях литья, включая контроль литьевых форм, сушки, обжига, шлифовки и упаковки. Организация контроля привела к улучшению качества огнеупоров и, в частности, позволила снизить допуски на готовые изделия с  $\pm 6,3$  до  $\pm 0,8$  мм, а в отдельных случаях до  $\pm 0,4$  мм. До введения контроля весь брак выявлялся после обжига или шлифовки; в настоящее время 80% брака выявляют на сырых изделиях. Несмотря на введение штата контролеров себестоимость изделий снизилась.

**40374. Служба форстеритовых огнеупоров в подинах кузнечных печей. Синянский В. И., Соломон Л. Е., Ионеску П. Д., Огнеупоры, 1957, № 12, 568—571**

Освещается успешный опыт применения форстеритовых огнеупоров (ФО) в подинах кузнечных печей на металлургич. з-де им. 23-го августа РНР: средний срок службы составляет 355 суток. Повышенная стойкость объясняется более слабым взаимодействием ФО с окислами Fe, легкостью удаления окислы с подины, уменьшением износа ввиду большой прочности ФО при рабочей т-ре и их термостойкостью. Поверхность штампованных изделий, нагретых в этих печах, получается более чистой. ФО лучше других огнеупоров подходят для применения в зонах, подверженных воздействию окислов Fe.

В. Злочевский

**40375. Термостойкий высокоглиноземистый ковшевой кирпич и стеновые трубы мулито-корундового состава. Рутман Д. С., Виноградова Л. В., Красотин К. А., Миньков Д. Б., Огнеупоры, 1957, № 12, 546—549**

Освещается опыт применения высокоглиноземистого термостойкого ковшевого кирпича (ВТКК) мулито-корундового состава на з-де «Электросталь» и высокоглиноземистых термостойких стеновых труб (ВТСТ) — на з-дах «Днепропеталь» и «Серп и молот»; ВТКК и ВТСТ были изготовлены на Подольском з-де огнеупоров. Стойкость футеровки ковшей из ВТКК составляет 18 плавок, против 11,8 у футеровок из многотампированного кирпича; ВТКК в службе не трескается и не скалывается, имеет высокую плакостойчивость (средний износ 2,2 мм за горячий час, против 11,1 мм при шамотной футеровке); стойкость ковшей с ВТКК может быть дополнительно повышена за счет подбора оптим. состава мертеля, повышения плотности швов и др. ВТСТ можно успешно использовать при вакуумной разливке стали.

В. Злочевский

**40376. Углеродистые огнеупоры в конструкции вагранок. Тейтум** (Carbon refractories in cupola construction. Tatum G. B.), Mod. Cast., 1957, 32, № 4, 58—64 (англ.)

Даны рекомендации по применению углеродистых огнеупоров (УО) для футеровки плавильного пояса вагранок. Свойства УО: об. в. 1,50 г/см<sup>3</sup>, пористость 23%,  $\sigma_{разр}$  42 кг/см<sup>2</sup>,  $\sigma_{сж}$  315 кг/см<sup>2</sup>,  $\sigma_{изг}$  88 кг/см<sup>2</sup>. Для сопряжения кладки из УО с шамотной и для заполнения швов рекомендовано использовать углеродистую пасту. Для предотвращения сгорания УО рекомендовано после опускания днища вагранки охлаждать футеровку плавильного пояса обильным орошением водой.

В. Злочевский

**40377. Новый плотный трамбованный полукислый огнеупор. Соломин Н. В., Тр. Всес. н.-и. ин-т стекла, 1957, вып. 38, 47—49**

Описаны лабор. опыты по исследованию тонкомолотого песка (зерен < 0,01 мм 63,3%), обогащенного методом флотооттирки и измельченного в вибромельнице в течение 7 час., для приготовления полукислых образцов. Брикеты готовили из шихты состава (в вес. %): глина ново-швейцарская 60, песок 40. Обжиг брикетов производили при 800, 1400 и 1450°;

водопоглощение брикета соответственно 18,4, 1,5 и 1,1%. Образцы  $20 \times 20 \times 24$  мм изготавливали ручным трамбованием из шихты состава (в вес.%): молотый брикет (водопоглощение 1,1%) с зернами 1—0,5 мм 47; с зернами 0,1—0 мм 31; глина 22; влажность массы 8,4%. Образцы, обожженные при  $1440^\circ$ , имеют: об. в.  $2,16 \text{ г/см}^3$ , кажущуюся пористость 10,4%, полную усадку 3,8%. Г. Масленикова

**40378. Изучение термостойких магнезитовых кирпичей.** Ся Фэй, Тань Хао-жань, Хэ Юй-тао, Мао Дун-сэн, Сюй Лян-ин, Цзиньшу сюэбао, *Acta metallurg. sinica*, 1957, 2, № 3, 273—287 (кит.; рез. русск.)

Стандартные магнезитовые кирпичи с пористостью 18%, т-рой деформации под нагрузкой 1570—1620°, термостойкость 107, по качеству лучше, чем хромомагнезитовые кирпичи. Для дальнейшего повышения их качества предлагается использовать крупнозернистые составы шпинелей и их содержание в составе должно быть 10—30%. Добавка  $\text{Al}_2\text{O}_3$  повышает термостойкость  $\text{MgO}$  вследствие различных коэф. термич. расширения у периклазов и шпинелей. При охлаждении после обжига усадка кирпичей различна; появляются внутренние напряжения. При определенных зернистых составах такие напряжения могут исчезать из-за растрескивания по границам зерен.

**40379. Почему разрушается огнеупор в шахте доменной печи.** Козинский Н. Ф., Изв. Киевск. политехн. ин-та, 1957, 20, 149—155

Проведенные в ин-те черной металлургии АН УССР исследования причин разрушения шамотных огнеупоров в шахте доменной печи позволили установить, что главной причиной разрушения являются отложения сажистого углерода (СУ). При совместном воздействии СУ и Zn огнеупор разрушается только СУ. Увеличение в объеме и разрывы футеровки при плавке Zn-содержащих руд происходят вследствие совместного воздействия СУ и ZnO; СУ образует трещины и не вызывает «роста» футеровки; ZnO заполняет трещины, затрудняя дальнейшее разрушение футеровки СУ; при воздействии одним СУ происходит разрыхление и разрушение футеровки без «роста». СО, проникая в поры огнеупора, восстанавливает свободные окислы Fe до металлич. Fe, являющегося катализатором р-ции диссоциации  $2\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$ ; разрушение огнеупора происходит вследствие усилий, возникающих при росте комочков СУ. Попытки повысить стойкость шамотного огнеупора путем «отравления» катализатора ядами, повышения т-ры обжига огнеупора или осуществления обжига в восстановительной среде не приводят в эксплуатации к положительным результатам. Единственным надежным средством является снижение пористости огнеупора до минимума.

В. Злочевский

**40380. Глиноземистохромитовые огнеупоры для футеровки сталеразливочных ковшей.** Брон В. А., Ланде П. А., *Металлург*, 1957, № 9, 17—18

Испытывалась стойкость футеровки из глиноземистохромитового кирпича, обладающего следующими физ.-хим. свойствами: огнеупорность  $> 1800^\circ$ ; т-ра начала деформации под нагрузкой  $2 \text{ кг/см}^2$   $1560^\circ$ ; пористость 19,6%; дополнительная усадка при  $1500^\circ$  0,32%; термостойкость  $> 35$  водяных теплосмен; теплопроводность  $1,79 \text{ ккал/м} \cdot \text{час} \cdot \text{град}$ . После 4 плавов участки из опытного кирпича имели значительно большую остаточную толщину, чем шамотная футеровка. После 7 плавов шамотная футеровка дала износ 12—15 мм за плавку, а футеровка из данного кирпича только 1—2 мм. После 14 плавов остаточная толщина глиноземистохромитового кирпича в днище составила 110—135 мм. Л. Плотноков

**40381. Изготовление изделий мономинерального состава из пластичных масс.** Новиков А. Н., Бюл. научно-техн. информ. Всес. ин-т научно-исслед. и проект. работ огнеупор. пром-сти, 1957, № 3, 9—32

Приводятся результаты работы по получению пластичных масс из чистых окислов и карбидов с применением мучного и крахмального клейстера (К). Использование этих пластификаторов позволяет упростить технологию изготовления трубчатых изделий, особенно тонкостенных. Исследовано влияние т-ры клейстеризации крахмалов и условий варки К на их вязкость. Установлено, что наиболее эффективно процесс клейстеризации протекает с добавкой 0,5% NaOH. Оптимальной т-рой варки мучного К следует считать  $57^\circ$ , а крахмального  $50^\circ$ . Наибольшей вязкостью при небольшом сухом остатке характеризуется крахмальный К. Это нашло свое подтверждение при изучении формовочных свойств масс на К. При применении крахмального К на щел. р-ре отмечено значительное повышение пластичности масс по сравнению с массами, приготовленными на мучном К и на крахмальном без щелочи. Приготовление пластичных масс на К производилось в лопастной механич. мешалке с последующим вакуумированием в цилиндре прессы. Применение вакуум-мялки не дало положительных результатов. Сушка изделий — труб длиной до 2 м и diam. 50/40 мм — производилась в течение суток при  $20\text{--}25^\circ$ , а затем в течение 4—5 суток в сушиле при т-ре не ниже  $50^\circ$ . Обжиг изделий осуществлялся в один прием в газопламенной печи до  $1700\text{--}1750^\circ$ . В массах пластич. формования на К были опробованы  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , плавный  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  и SiC. Трубки из  $\text{Al}_2\text{O}_3$  отличались малой огневой усадкой (с 3—4% связки — 0,05%), водопоглощением меньше 1%, об. в.  $3,7 \text{ г/см}^3$ , высокими механич. и термич. стойкостями. Приводятся основные характеристики плотностескисших изделий из плавного магнезита, стабилизированной двуокиси циркония с добавкой 5% MgO и карбонда.

Г. Масленикова

**40382. Подготовка огнеупорных и тонкокерамических масс полусухого прессования.** Рис (Die Aufbereitung feuerfester und feinkeramischer Trockenpreßmassen. Ries Hans B.), *Euro-Ceramic*, 1957, 7, № 11, 282—285, 287, 289, 291 (нем.)

Описаны 3 схемы подготовки масс для полусухого прессования: 1) для шамотных масс: весовой дозатор — мешалка типа Эйриха, куда подаются глина, шамот и 5—7% воды — тарелочный питатель — сито — сухие бегуны с подвешенными катками для дробления корж — транспортер — элеватор — транспортер — бункер; для динасовых и магнезитовых масс может использоваться схема 1, в которой не происходит домола компонентов, но вместо воды должно вводиться известковое молоко или сульфитный щелок. Для произ-ва стеновых плиток или плиток для полов, изготавливаемых из смеси мелкокомолотых глины, полевого шпата и кварца, с зерном 0,06—0,10 мм, рекомендуются схемы; 2) автоматич. весовые дозаторы — мешалка Эйриха, куда после сухого смешения добавляют 20—22% воды — круглый питатель — ленточный пресс — сушилка — сухие бегуны с дырчатым дном, где заготовки дробят до 2—3 мм и добавляют 5—7% воды — элеватор — сито — бункера; 3) автоматич. весовые дозаторы — мешалка Эйриха, куда добавляют после сухого смешения 14—15% воды и получают гранулы в виде шариков, diam. 3—10 мм, тарелочный питатель — транспортер — конвейерное сушило для сушки гранулята до влажности 5—7% — элеватор — бункер. Схема 3 выгоднее схемы 2, так как требует меньшего расхода топлива на сушку. Отмечено исключительно хорошее обезвоздушивание полусухих масс в мешалке Эйриха нового типа, с эксцентричным рас-



положением бегунов по отношению к вращающейся чаше. Приведены фото различных аппаратов для грануляции масс. С. Глебов

**40383.** Производство легковесных кусковых материалов на спекательной решетке. Пфайфенбергер (Problems of manufacturing lightweight aggregate by the moving grate process. Pfeifferberger Lucas E.), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1957, 36, № 7, 272—275 (англ.)

Сырьем являются глины и глинистые сланцы. Шихта транспортером подается в гранулятор барабанного типа, затем через течку поступает в формы спекательной решетки. При прохождении через печь шихта в формах вспучивается, спекается и охлаждается воздухом, подаваемым вентилятором. Материал поступает затем на роликовый грохот, где и происходит отделение кусков от мелких фракций. Для глинистых сланцев, содержащих карбонаты, и для глин с высоким содержанием флюсующих примесей оптимальная температура обжига, при которой происходит образование ячеистой структуры, составляет 980—1320°. Обжигательная печь работает на угле. Л. Плотииков

**40384.** Непрерывный метод сушки. Муди, Чхабандур (Drying and conveying in one operation. Moody J. S., Chahbandour John), Ceramic Age, 1957, 69, № 5, 20—23 (англ.)

Описана вибрационная сушилка (длина 9 м, ширина 1,5 м) для сушки глиняных шихт, в которой контролируется влажность высушиваемого материала и имеется устройство, препятствующее комкованию и слипанию. Влажность шихты снижается с 14 до 8%. Высушиваемый материал проходит по четырем алюминиевым желобам длиной 36 м. Сушилка отапливается газом. Л. Плотииков

**40385.** Теоретические основы выбора оптимального режима сушки в искусственных сушилах. Ширгал (Theoretische Grundlagen des einwandfreien Trocknens in künstlichen Trockenanlagen. Sirhal Hermann), Ziegelindustrie, 1957, 10, № 21, 741—746 (нем.)

На основе известных положений теории сушки проведена работа по определению параметров оптимальных режимов сушки в зависимости от свойств высушиваемого материала. Для проведения работы использовался лаборатор. сушилка с автоматич. регулированием температуры, относительной влажности и скорости воздуха, а также автоматич. регистрация изменения веса и усадки материала в процессе сушки. Определялись максимально допустимый перепад влажности между центром и поверхностью образцов,  $\Delta U_{\text{макс}}$  — коэффициент влагопроводности  $D$  и коэф. испарения  $B$  — отношение скорости испарения влаги с поверхности высушиваемого материала к скорости испарения с поверхности воды. Образцами служили цилиндры диам. 5 см и высотой 6 см и призмы сечением  $4 \times 4$  см и высотой 6 см. Опыты проводились при температурах 30, 40, 50 и 60°, относительной влажности 30, 40, 50, 60, 70 и 80% и скорости воздуха от 1 до 3 м/сек. Установлены следующие значения:  $D$  — для тощих глин, при температуре 20° от  $7 \cdot 10^{-5}$  до  $11 \cdot 10^{-5}$  м<sup>2</sup>/час, при температуре 50°, от  $10 \cdot 10^{-5}$  до  $15,5 \cdot 10^{-5}$  м<sup>2</sup>/час, для пластичных глин, при температуре 30° — от  $5 \cdot 10^{-5}$  до  $5,5 \cdot 10^{-5}$  м<sup>2</sup>/час, при температуре 50° от  $8 \cdot 10^{-5}$  до  $9,5 \cdot 10^{-5}$  м<sup>2</sup>/час;  $\Delta U_{\text{макс}}$  — для тощих глин от 5 до 7%, для пластичных глин от 2 до 5%;  $B = 1,4$ .

П. Беренштейн  
**40386.** Подогрев воздуха для сушки изделий. Вёль (Vollautomatische Luftaufheizung mit Heizöl. Wöhl Emil), Ziegelindustrie, 1957, 10, № 23, 759—762 (нем.)  
Для стабилизации температуры воздуха, подаваемого на сушку из зоны охлаждения печей, рекомендуется применение топок, работающих на жидком топливе. Топ-

ки снабжены автоматич. устройством, благодаря которому обеспечивается нагрев воздуха до заданной температуры (колебания не превышают 2°). Приводится стоимость затрат на строительство и эксплуатацию рекомендуемой топки. П. Беренштейн

**40387.** Применение насосов «Моно» в керамической промышленности. Зебергер (Die Mohno-Pumpe in der keramischen Industrie. Seeberger Fritz), Keram. Z., 1957, 9, № 2, 79—80 (нем.)

**40388.** Печь — важнейший агрегат в производстве керамики. Мейд (The «heart» of ceramic manufacturing processes. Meid W. J.), Ceramics, 1957, 4, № 105, 14—19 (англ.)

Описываются основные характеристики современных туннельных печей для обжига керамич. изделий. Печь характеризуется стабильностью условий обжига как для различных партий изделий, так и по всему сечению садки; характерным является применение стальных каркасов, обеспечивающих прочность и жесткость конструкции печи в сочетании с малым весом. Среда обжига непрерывно и автоматически регулируется, загрузка и разгрузка изделий осуществляется автоматически. Предусматриваются возможности регулирования кривых подогрева, выдержки при максим. температуре и охлаждения. Подробно описываются современные методы регулирования среды обжига, в том числе применение  $H_2$ , диссоциированного аммиака, обеспечивающего получение среды с 75%  $H_2$  и 25%  $N_2$  или экзотермич. среды; наиболее восстанавливаемая среда при экзотермич. крекинг-процессе состоит из 18%  $H_2$ , 11%  $CO$ , 4%  $CO_2$ , остальное  $N_2$ ; она содержит  $\leq 27\%$  восстанавливающих компонентов, в то время как эндотермич. среда содержит до 60%. Для получения дешевого  $N_2$  для обжигательных печей недавно разработан генератор, в котором осуществляется сжигание смеси воздуха с природным газом или с бутаном, пропаном, водяным или колошниковым газом. Режимы охлаждения печи могут варьироваться от резкого охлаждения, имеющего своей целью зафиксировать кристаллич. фазу и физ. свойства металла в определенном состоянии (такое охлаждение может осуществляться после максим. температуры 1540° со скоростью 540—820° за 3 мин. или еще быстрее), до очень медленного охлаждения. Современные печи поставляются в виде отдельных узлов, включая металл. каркасы. Если размеры печи позволяют осуществлять перевозку ее узлов в собранном виде на ж.-д. платформах, печь сначала полностью собирается на заводском изготовителе, затем разбирается на отдельные узлы и вновь собирается у потребителя; если печь нельзя перевозить в виде собранных узлов, она собирается на месте с применением заранее изготовленных для отдельных узлов металл. каркасов; при такой организации продолжительность сборки печи сводится к минимуму. Приводятся фото различных печей фирмы Lindberg Engineering Co. (США), в том числе: электрич. туннельной печи на максим. температуру 1430° с агрегатом для выжигания связки, составляющим одно целое с печью; газовой туннельной печи для обжига огнеупоров на максим. температуру 1790°; газовой периодич. печи на максим. температуру 1790° с подогревателем из стали инконель. В. Злочевский

**40389 С.** Огнеупорные материалы. Коксовый припас. Технические условия на кварцево-глинистые огнеупоры (Feuerfeste Baustoffe. Koksofensteine. Güteverträge von Quarzschamottesteinen). Стандарт ФРГ — DIN № 1089; 1956

**40390 П.** Монокристаллический рутил и способ его приготовления. Меркер (Monocrystalline rutile and a method for preparing the same. Merker Leon) [National Lead Co.]. Пат. США 2760874, 28.08.56

Чистые, массивные монокристаллы рутила обладают свойствами драгоценных камней; их блеск и светопреломление лучше, чем у бриллиантов, но цвет соломенножелтый. С целью получения белых монокристаллов рутила их выращивают кристаллизацией из расплава смеси  $TiO_2$  с 0,2—1%  $MgO$  с последующим нагревом закристаллизовавшегося материала в окислительном пламени при 1500—1600°. Порошок  $TiO_2$  должен иметь зерно  $< 0,1 \mu$ ; зерна  $\sim 5 \mu$  не допускаются; его можно готовить путем прокалывания соли  $(NH_4)_2Ti(SO_4)_2$ .  $MgO$  или ее соединения вводят в виде порошка в двойную соль до ее нагревания. Расплавление смеси ведут при 1830—1870°; объемное соотношение  $O_2:H_2$  в пламени горелки должно быть 1:1. Избыток  $O_2$  в пламени необходим для предотвращения образования  $Ti_2O_3$  в результате частичного восстановления  $TiO_2$ , без чего получение чистых монокристаллов рутила оказывается невозможным. Выращенная булька обладает непрозрачной поверхностью; при расщеплении внутренние поверхности булек имеют стекловидное звездообразное строение. После термич. обработки бульки можно разрезать и полировать, получая красивые камни белого цвета. В. Злочевский

**40391 П. Разделение минеральных фракций с различной скоростью осаждения в воде.** Хардинг (Trennung von Stoffen mit verschiedener Absetzgeschwindigkeit in Flüssigkeiten z. B. in Wasser. Hardinge Harlowe) [Hardinge Co. Inc.]. Пат. ФРГ 959811, 14.03.57

Дно бассейна состоит из платформы или конвейера, движущихся в направлении, противоположном течению воды. Тяжелые фракции, осаждающиеся с первыми, уносятся платформой, причем вызванные передвижением последней водовороты содействуют хорошему разделению грубых частиц от тонкодисперсных.

А. Говоров  
**40392 П. Формовка керамических изделий.** Несбит (Formation of ceramic, etc., articles. Nesbit Robert A.). Пат. США 2765512, 9.10.56

Формовка керамич. изделий со сложной и развитой поверхностью путем отливки их в формы, изготовленные из термопластич. материала «Пластифлекс». Затем отливки замораживаются в спец. камере, после чего они легко вынимаются из формы. Во избежание прилипания их к поверхности формы ее смазывают р-ром мыла или какого-либо детергента. Л. Плутников

**40393 П. Пористые изделия.** Шнейдер (Poröse Formkörper. Schneider Josef) [Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler]. Пат. ФРГ 1008182, 17.10.57

Предложен метод изготовления изделий, обладающих пористостью  $> 50\%$ , причем  $\sim 85\%$  общей пористости составляют открытые сквозные поры. Об. вес изделий колеблется в интервале 0,6—1,2 г/см<sup>3</sup>. Метод изготовления заключается в смешении исходных материалов (измельченного шамота, песка с цементом или других керамич. материалов) с в-вами, выделяющимися при термич. обработке газообразные продукты. В качестве таких в-в рекомендуются:  $H_2O_2$ , силиконы, алкилсульфонаты, арилсульфонаты и т. п. Изделия из керамич. масс с указанными добавками подвергаются сушке и обжигу, а изделия, содержащие цементы, обработке острым паром. В. Кушаковский

**40394 П. Способ производства высокоогнеупорных блоков или других масс.** Альберт (Methods of preparing highly-refractory blocks or other masses. Albert Karl). Пат. США 2764494, 25.09.56

Безобжиговые огнеупорные блоки для футеровки печей предложено изготавливать из массы, состоящей из 80—99% дробленых и молотых основных огнеупоров, преимущественно обожженного магнезита, термично-го шлака, боя магнезитового кирпича и 0,5—20%

(предпочтительно 1—5%) связки, состоящей из равного кол-ва обожженной огнеупорной или красной глины, боя строительного кирпича и молотого стекла, 6 вес.% растворимого стекла (уд. в. 1,350) и воды в кол-ве, необходимом для формовки масс. После формовки изделия прогревают при 100—250°. Связка существенно улучшает спекание огнеупоров в процессе их эксплуатации и повышает прочность при высоких т-рах. Блоки преимущественно применяются в известково-цементной пром-сти. В. Злочевский

**40395 П. Приготовление теплоизоляционного материала.** Аллен (Heat insulation composition and preparation thereof. Allen Edward M.) [Columbia Southern Chemical Corp.]. Пат. США 2754547, 17.07.56

Описан метод получения тепловой изоляции, по которому предварительно готовится суспензия (С), в состав которой входят: силикат Са (размер частиц менее 0,5  $\mu$ ), вода (от 2 до 10 вес. ч. на 1 ч. силиката) и  $Ca(OH)_2$ . Мол. отношение  $SiO_2$  к  $CaO$  составляет 1—1,8. Кроме того, в состав С входит асбест в кол-ве 10—30% общего кол-ва твердого в-ва. С заливается в форму и в течение 5—30 мин. нагревается при 65°. Затем полученный материал извлекается из формы и подвергается дополнительному нагреву в атмосфере пара при повышенном давлении. Насыпной вес готового продукта 150—225 кг/м<sup>3</sup>. Б. Сумм

**40396 П. Метод покрытия трубок огнеупорными массами.** Вилькендорф, Кюн (Verfahren zur Ummantelung eines Rohres mit einer feuerfesten Masse. Wilkendorf Eberhard, Kühn Eberhard) [Heinrich Koppers G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 1006776, 10.10.57

Способ покрытия трубок (Т) огнеупорными массами заключается в том, что в цилиндрич. форму помещают массу, способную разжижаться под влиянием вибрации, и при непрерывном вибрировании в массу вводят керн, которым проделывают отверстие для Т, или же вводят непосредственно Т. После этого Т с массой вынимают из формы, сушат и обжигают известными способами. Описанный способ позволяет наносить на Т многослойные покрытия, причем слои могут быть из различных масс. В. Кушаковский

**40397 П. Способ получения абразивного порошка из фарфоровых черепков.** Скибневский (Sposób otrzymywania proszku ściernego ze stłuczek porcelanowych. Skibniewski Eugeniusz) [Inwalidzka Spółdzielnia Papiernictwa im. F. Dzierżyńskiego]. Польск. пат. 37428, 15.10.55

Способ заключается в нагревании фарфоровых черепков до 1500°, охлаждении их в холодной воде и последующем помоле материала известными способами. В. Кушаковский

**40398 П. Процесс извлечения драгоценных металлов из огнеупорных материалов.** Хедли, Табачник (Process of recovering precious metals from refractory source materials. Hedley Norman, Tabachnick Howard) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2777764, 15.01.57

Огнеупорные материалы содержат S, As, Se, Sb, Te или углеродистые соединения и такие минералы, как пирит и ирсенопирит. После предварительного дробления руд драгоценные материалы (ДМ) извлекаются лишь частично. Предварительное прокалывание руд для разрушения сульфидов и освобождения от летучих также неудобно и должно тщательно проводиться, так как при перегреве отдельные окислы плавятся и обволакивают ДМ, при недостаточной же т-ре прокалывания полного разложения указанных соединений не происходит. Предлагается метод предварительной обработки руды водой в окислительной среде под давлением при т-ре  $> 120^\circ$ , отделения не растворившего-



ся материала и извлечения ДМ из него обычным цианистым методом. Т. Туманов

**40399 П.** Печи для обжига, особенно для обжига керамических изделий. Вейтбрехт (Brennofen, insbesondere für keramisches Gut. Weitzbrecht Wolfgang) [Siemens-Schuckertwerke A.-G.]. Пат. ФРГ 962596, 25.04.57

Печи для обжига, особенно для обжига керамич. товара, в которых товар продвигается через печь преимущественно на металлич. несущих устройствах, как, напр., на вагонетках или т. п., скользящих по стальным рельсам, отличаются тем, что скользящие друг за другом части снабжаются магнитами, которые притягивают к себе образующуюся вследствие трения металлич. пыль. В патентуемых печах для обжига стальные рельсы могут сами магнетизовываться или на них могут устанавливаться постоянные магниты, преимущественно из сплавов материалов, или магниты располагают на несущих конструкциях из немагнитных материалов. Г. Масленникова

**40400 П.** Приспособление к обжигательным печам с верхним отоплением и в особенности для керамических печей. Шпинглер (Vorrichtung an oben befeuerten Brennöfen, insbesondere keramischen Öfen. Spingler Karl) [Reinfried Hildebrand]. Пат. ФРГ 961874, 11.04.57

Приспособление предусматривает уплотнение топливных трубок за счет того, что топливная трубка закрывается крышкой, входящей в выступающую над уровнем пола расширяющуюся внутреннюю часть трубки. Внешняя часть трубки плотно облегается фланцем с соединительным патрубком, являющимся продолжением металлич. гибкого шланга, через который отсасывается горячий воздух. В. Кречмар

**40401 П.** Многокамерная печь для обжига керамики. Францкий, Миндак (Ceramiczny piec wielokomorowy. Francki Ryszard, Mindak Stanisław) [Instytut Materiałów Ogniotrwałych]. Польск. пат. 38102, 20.06.56

Предлагается многокамерная печь для обжига керамич. изделий, отличающаяся тем, что в отдельных стенах камер устроены окна в два этажа, служащие с одной стороны местами для расположения горелок, а с другой — обеспечивающие синусоидальное движение газов в камерах. Подины камер подвижны и могут задвигаться в печь и выдвигаться из нее после обжига вместе с сажкой; двери, соответствующие по габаритам поперечному сечению камер, также подвижны и выдвигаются из печи вместе с подиной. Благодаря такому устройству обеспечивается равномерное распределение газов по высоте печи, а также отпадает необходимость устройства подподовых каналов для газа, поскольку газоподводящие каналы выкладываются в габаритах выдвигаемых подин. С. Глебов

**40402 П.** Туннельная печь, преимущественно для обжига керамических изделий. Гацке (Tunnelofen, vorzugsweise zum Brennen keramischer Waren. Gatzke Horst) [Keramische Industrie-Bedarfs-Kom.-Ges. Paul Gatzke]. Пат. ФРГ 952333, 15.11.56

Улучшение выравнивания т-р по объему сажки достигается применением ультразвуковых волн. Ультразвуковые датчики, расположенные в газо- и воздухопроводах у печи, обеспечивают не только интенсивное перемешивание газовых потоков, но и разрушение газового пограничного слоя на изделиях, вследствие чего печные газы обтекают товар с более равномерной т-рой. Устраняются пережоги, возникновение волосных трещин и достигается увеличение скорости поджога, обжига и охлаждения и возможность увеличить поперечное сечение сажки товара. В. Кречмар

См. также: Титрование свинца во фриттах и глазу-

рах 39362. Автоматизация произ-ва изоляторов 39668. Диэлектрич. свойства феррита магний-марганец 38777. Изучение тугоплавких материалов с высоким содержанием Al 38709

## Стекло

Редакторы О. К. Ботвинкин, С. И. Горелкина, С. И. Иофе

**40403.** Строение и эластические свойства силикатных стекол. Бартенев Г. М., Ж. физ. химии, 1957, 31, № 9, 1917—1925

Краткий обзор различных гипотез строения силикатных стекол (С). Указывается, что различные представления о строении С отражают какую-либо одну сторону этого сложного вопроса. На основании эксперим. данных можно сформулировать следующие положения: 1) С представляют собой одно из состояний аморфных в-в — переохлажденную и отвердевшую жидкость со структурой, фиксированной при стекловании; 2) многокомпонентность силикатных С приводит к образованию связей различного типа (главным образом кремний-кислородных и ионных), к микронеоднородности и, вероятно, процессам структурирования в расплавах. Зависимость прочности стеклянных волокон (СВ) от их степени вытягивания, а не от диаметра, а также потеря упругости и уменьшения длины СВ при термич. обработке, подтверждают гипотезу о ценном строении; высокая прочность СВ объясняется, по-видимому, ориентацией цепей вдоль оси при их вытягивании из стекломассы аналогично тому, как это наблюдается при вытяжке полимеров. Указывается на аналогии строения органич. и неорганич. С; наличие площадок на кривых зависимости деформации от т-ры связывается с существованием у силикатных С эластич. области в широких температурных пределах. Первый подъем кривой соответствует т-ре стеклования  $T_g$ , второй (на площадке) — т-ре текучести  $T_f$ ; модуль сдвига в стеклообразном состоянии равен 1600—2000 кг/мм<sup>2</sup>, а в эластич. — в 15—20 раз меньше. Эластич. свойства силикатных С выше т-ры стеклования показывают, что эти С представляют собой разветвленные сеточные полимеры с гибкими цепями. Библ. 31 назв. С. Иофе

**40404.** Исследование фазового состава силикатных расплавов. Булавин И. А., Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева, 1957, вып. 24, 324—326

**40405.** Эффект Вайсберга в жидком стекле. Укхаеи, Кагаку, 1957, 27, № 9, 465—466 (японск.)

**40406.** К вопросу о введении окиси стронция в промышленные стекла, содержащие 13,5% окиси натрия. Охотин М. В., Левина Р. С., Тр. Всес. н.-и. ин-та стекла, 1957, вып. 38, 38—41

Проведено исследование кристаллизационных свойств Sr-стекло (С) (SrO вводилась через SrCO<sub>3</sub>). В С (хим. состав приведен), сваренных в керосиновой печи из х. ч. материалов, изучались линейная скорость и качества характеристика способности кристаллизации (К) по кристаллич. фазам в интервале т-р от 800° и выше до т-ры ликвидуса. На кривых линейной скорости  $KV = f(t)$  показано изменение т-ры начала К в зависимости от состава. Изучение влияния замены CaO на SrO в С состава (в %): Na<sub>2</sub>O 13,5, MgO 4, SiO<sub>2</sub> 70,5—72,5, CaO 5—7, SrO 1—4,5, показало, что изменение свойств К зависит от содержания в С Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. При 2% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> введение SrO понижает т-ру начала К, способность К и линейную скорость К. При 0,5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> введение SrO способствует К. В результате исследования выявлены С (26, 89, 58) с низкой т-рой начала К (975°), для которых требуется проверка в заводских

условиях; ниже  $975^\circ$  в этих С наблюдается интенсивная способность К при малой скорости кристаллов.

И. Михайлова

**40407. Содержание окиси циркония в некоторых песках для стекловарения.** Пул, Сегров (The zirconia content of some commercial glassmaking sands. Poole P. miss, Segrove H. D.), J. Soc. Glass Technol., 1957, 41, № 198, T86—T88 (англ.)

Описывается спектрофотометрич. метод определения малого кол-ва окиси Zr (0,005—0,014%). В качестве реагента применяется «Thorin» (1-ортоарсонофенилазо-2-нафтол-3,6, дисульфоновая к-та), образующий соединение оранжево-красного цвета с Zr. Испытуемый образец песка и эталона (р-р металлич. Zr) переносятся в р-р и переносятся в мерную колбу. Кол-во Zr рассчитывается по калибровочной кривой, дающей зависимость между оптич. плотностью и конц-ией р-ра. Указывается, что присутствие Fe влияет на светопоглощение, в то время как Al, Ti и Cr не оказывают такого влияния.

В. Ришина

**40408. Применение двуокиси церия для химического обезвреживания стекла.** Поляк В. В., Гричевская Р. И., Стабровская П. А., Тр. Всес. н.-и. ин-та стекла, 1959, вып. 64—71

Исследовалось влияние  $\text{CeO}_2$  на светопропускание технич. стекл (С) с содержанием окислов Fe 0,05—0,1%, а также проверялась окислительная способность (ОС)  $\text{CeO}_2$  при т-ре варки С  $1470^\circ$ . Для варок были выбраны высокопрозрачные С — зеркальные марки 151-В и боросиликатный крон марки К-3 (составы С и сырье приведены). Для опытных варок добавлялись х. ч. окислители: 0,05%  $\text{As}_2\text{O}_3$  + 0,05%  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , 0,10, 0,25 и 0,50%  $\text{ClO}_2$ . С варили 8 час., отливали в формы, отжигали в электр. муфель, шлифовали и полировали. В образцах визуально устанавливали наличие окраски и пороков, определяли общее светопропускание и содержание FeO. Установлено, что  $\text{CeO}_2$  как сильный окислитель, представляет интерес для хим. обезвреживания С. При конц-ии Fe (до 0,05%) в С эффективные результаты получены при содержании  $\text{CeO}_2$  0,25%. С повышением т-ры варки ОС  $\text{CeO}_2$  ослабевает, а при увеличении содержания  $\text{CeO}_2$  ОС несколько увеличивается. Если  $\text{CeO}_2: (\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3) > 7,5$ , то она сообщает С собственное избирательное поглощение, в связи с чем светопропускание С понижается. Библ. 15 назв.

И. Михайлова

**40409. Брикетирование шихты для варки стекла.** Андрияшина Т. Д., Дрозд Н. П., Радиотехн. произ-во, 1957, № 8, 29—33

На Львовском электроламповом з-де введено брикетирование шихты (БШ) для стекла состава (в вес. %).  $\text{SiO}_2$  71,9, BaO 2, CaO 5,5, MgO 3,5,  $\text{K}_2\text{O}$  1,0,  $\text{Na}_2\text{O}$  16,1. Влажность БШ ~ 5%. Брикет прессыровался на 3-т гидравлич. прессе в виде цилиндров диам. 20 мм, высотой 25 мм при давл. 160—1110  $\text{кг/см}^2$ . В результате проделанной работы установлено, что можно изготавливать брикеты достаточной механич. прочности без связки, так как роль связки играет  $\text{H}_2\text{O}$ , вводимая для увлажнения БШ. Кол-во  $\text{H}_2\text{O}$  в БШ указанного состава 10—12%, оптимальное давл. 125—156  $\text{кг/см}^2$ . Прочность брикетов через сутки возрастает.

И. Михайлова

**40410. Об упругих свойствах стекла.** Келер Э. К., Козловский Е. И., Докл. АН СССР, 1957, № 2, 221—224

Изложены новые эксперим. данные об изменении упругих свойств стекла (С) при кручении в зависимости от т-ры. На кривой деформации (Д) — т-ра точки  $T_g$ ,  $T$ ,  $T_f$  изображают соответственно т-ры начала размягчения С, начала задержки Д и начала текучести; приведены также эксперим. кривые мгновенно-упругой, замедленно-упругой и остаточной Д. В интервале  $20^\circ$  —  $T_g$  наблю-

дается лишь мгновенно-упругая Д; в области т-р  $T_g$  —  $T_f$  — только упругие Д; по достижении  $720^\circ$  упругие Д исчезают почти полностью и сильно развивается остаточная Д. Кривые зависимости Д — время содержат участки: мгновенно-упругой Д в момент нагружения, замедленно-упругой Д, пластич. течения, мгновенно-упругого восстановления при удалении нагрузки, замедленно-упругого восстановления. На основе эксперим. данных определяется модуль сдвига для С при нагревании. Зависимость упругих свойств от т-ры наблюдалась на оконном, оптич. и натриево-боросиликатном С; в зависимости от состава С изменялись лишь значения т-р  $T_g$ ,  $T_s$  и  $T_f$  и абс. значения Д. Изменения упругих свойств С связаны с протекающими в нем физ.-хим. процессами и отражают перестройку структуры стекла при нагревании; эти изменения подтверждают аналогию в особенностях строения силикатных и органич. С, а также представлений о скелетно-координационном строении С, согласно которым основная роль в строении С принадлежит кремне-кислородной, кремне-алюмо-кислородной и тому подобной сетке.

С. Иофе

**40411. Об изменении плотности стекол от нагревания.** Киси (Kishi Toru), Еге кёкайси, J. Ceram. Assoc., Japan, 1957, 65, № 740, 201—206 (японск.; рез. англ.)

Сокращение или изменение плотности закаленных образцов стекла, вызванные нагреванием их при постоянных т-рах в интервале 150—500°, наблюдались на интерферометрич. dilatометре и методом погружения в тяжелые жидкости. Сравнением зависимости сокращения — время при различных т-рах с ур-ниями, предложенными различными авторами, установлено, что эти ур-ния не выдерживаются точно в интервале вышеуказанных т-р, которые были ниже, чем т-ры, при которых экспериментировали предыдущие авторы. Это указывает на наличие механизма, приводящего к изменению плотности и к тому, что этот механизм действует по-разному для различных интервалов т-р.

Из резюме автора

**40412. Прочность на разрыв стеклянных дисков.** Торп, Досон (Bursting strength of glass discs. Thorpe P. L., Dawson D.), Engineering, 1957, 184, № 4783, 591—593 (англ.)

Исследовалась прочность на разрыв закаленных и отожженных образцов (О) листового водомерного стекла, имевших форму дисков диам. 76 и 306 мм, толщиной 9,5; 15,9 и 25,4 мм. О зажимался равномерно по периферии между двумя стальными фланцами, гидравлич. давление передавалось на нижнюю поверхность О снизу через масло, нагретое погруженным в него электр. подогревателем до  $300^\circ$ . Такой перепад т-р соответствовал условиям службы водомерных стекол в паровых котлах. Напряжения на поверхности О измерялись тремя датчиками сопротивления. Прогиб О в центре измерялся индикатором. Результаты опытов показали, что прочность закаленных О не зависела от т-ры в интервале от 20 до  $300^\circ$ , все О обнаружили совершенную упругость вплоть до момента разрушения. Модуль Юнга, измеренный статич. методом, был равен 7380  $\text{кг/мм}^2$ ; коэф. Пуассона равен 0,226. Установлено, что максим. напряжение растяжения в закаленных О составляло 23,0; 21,8 и 26,7  $\text{кг/мм}^2$  при толщине О 9,5; 15,9 и 25,4 мм соответственно; для отожженных О стекла толщиной 15,9 мм оно было равно 5,55  $\text{кг/мм}^2$ .

А. Бережной

**40413. Исследование смачиваемости расплавленного стеклом некоторых материалов.** Черняк М. Г., Найдус Г. Г., Ж. техн. физики, 1957, 27, № 10, 2268—2272

Изучалась смачиваемость расплавленным стеклом следующих материалов: Pt, Pd,  $\text{SiO}_2$  (плавленного),



$Al_2O_3$  (спецкерамика) и сплавов Pt-Rh, Pt-Cr, Pt-Pd, Pt-Ni; составы стекол (в %): 1)  $SiO_2$  54,49,  $B_2O_3$  10,83,  $Al_2O_3$  11,40, CaO 16,88, MgO 4,38,  $Fe_2O_3 + TiO_2$  0,21,  $Na_2O$  1,73; 2)  $SiO_2$  74,27,  $Al_2O_3$  1,36, CaO 6,97, MgO 0,90,  $Fe_2O_3 + TiO_2$  0,15,  $Na_2O$  15,70,  $SO_3$  0,62. Пластика из испытываемого материала с помещенным на ней образцом стекла (вес. 0,1 г) выдерживалась при определенной т-ре в электр. печи в течение 30 мин., затем резко охлаждалась, после чего определялся краевой угол смачивания по ф-ле  $tg \theta/2 = h/l$ , где  $\theta$  — краевой угол смачивания,  $h$  — высота шарового сегмента, 2l — основание сегмента. По возрастанию смачиваемости стеклом указанные металлы и их сплавы можно расположить в следующий ряд (в %): Pt 93 + Rh 7 < Pt 100 < Pt 75 + Pd 25 < Pt 25 + Pd 75 < Pd 100. Установлена полная согласованность полученных результатов по смачиваемости с воззрениями о связи степени смачиваемости со степенью окисляемости металлов. Библ. 10 назв. С. Иофе

40414. Теплоемкость стекол. Часть I. История. Прод'омм (Chaleur spécifique des verres. Ie partie: historique. Prod'homme Micheline), Verres et réfract., 1957, 11, № 5, 287—297 (франц.) Обзор. Библ. 28 назв. И. Михайлова

40415. Диэлектрическая поляризация и потери в алюмофосфатных стеклах. Петросян В. П., Изв. АН АрмССР. Сер. хим. н., 1957, 10, № 4, 247—255 (рез. арм.)

Исследовалась роль  $Al_2O_3$  и поведение различных металл. ионов в стекле (С) посредством получения температурной и частотной зависимости  $\epsilon$  и  $tg \delta$  в этих С. Сырьем для С служили фосфорнокислый аммоний (однозамещенный), карбонаты различных металлов и гидрат окиси Al. С варили в корундовых тиглях (составы приведены). Электроды покрывались методом жигания серебряной пасты. Измерения  $\epsilon$  и  $tg \delta$  во всех С производились при частоте  $10^6$  и  $2 \cdot 10^6$  гц на приборе ИП-2 и куметре. Для исследования температурной зависимости  $tg \delta$  в С при весьма низких т-рах сконструирован прибор, позволяющий получить т-ру точки кипения жидкого  $N_2$ . Приведена методика измерения  $\epsilon$  и  $tg \delta$  в областях высоких т-р. Установлено, что увеличение содержания  $Al_2O_3$  приводит к уменьшению значения  $tg \delta$  и поляризации в алюмофосфатных С. В калийных алюмофосфатных С величины  $tg \delta$  меньше, чем в остальных алюмофосфатных С; в таких С меньше и Na-стекло. На кривых температурной зависимости  $tg \delta$  при низких т-рах в шел. алюмофосфатных С наблюдаются два перегиба, которые объясняются релаксационным движением различных элементов структурной сетки стекла.

И. Михайлова  
40416. Анализ шлиров и полосности стекла травлением и интерференционным методом. П. Лёфлер (Analyse von Schlieren und Schichten durch Alzung und Interferenzmessung II. Löffler Johannes), Glastechn. Ber., 1957, 30, № 11, 457—463 (нем.; рез. англ., франц.)

Для получения фигур травления от шлиров в стекле применяются новые составы, содержащие безвод.  $HNO_3$ , 10%-ный р-р NaOH, смесь  $HBF_4$  и HCl к-ту. С помощью этих составов можно непосредственно различать кремнеземные и глиноземные шлиры. В особенности пригодна для этой цели последняя и NaOH. С их помощью можно наблюдать мельчайшие различия в структуре или составе, которые в случае необходимости могут быть измерены. Этот метод пригоден также для таких шлиров, при которых упруго-опт. методы измерения неприменимы. Часть I см. РЖХим, 1955, 49538.

И. Михайлова  
40417. Экспериментальное испытание на модели и технологическое исследование потоков стекломассы

в протоке стекловаренной ванной печи. Часть II. Нарусэ, Синнобу, Мисина (Naruse Akira, Shinnobu Michito, Mishina Motosaku), Ege kékaiji, J. Ceram. Assoc., Japan, 1957, 65, № 742, 259—268 (японск.; рез. англ.)

Приводятся результаты серии экспериментов на моделях, дающих возможность обосновать теорию потоков стекломассы в протоке стекловаренной ванной печи, и способы их измерения. При опытах применялась пластмассовая модель протока длиной 6 см, шириной 5 см, высотой 1—4 см. Модель погружалась в водяную баню, которая состояла из 3 отделений с различной т-рой. Т-ра каждой из двух торцовых отделений бани могла фиксироваться в данный момент. «Ворочная» часть модели нагревалась электричеством, а «выработочная» часть охлаждалась водой. В качестве модельной жидкости применялся 83%-ный глицерин; для наблюдения потока жидкости использовались капли окрашенного масла с уд. весом, близким к уд. весу глицерина. Скорость струи жидкости на каждом уровне определялась фотографически через равные промежутки времени. Наблюдения проводились в процессе «выработки» и без нее. Была получена хорошая согласованность эксперим. данных с расчетными, произведенными по ф-ле Пеше. Одновременное действие конвекционных и выработочных потоков в протоке усиливает поступательное течение жидкости, в то время как скорость обратного потока постепенно ослабляется и падает до 0. Приводятся ур-ния, выражающие зависимость скорости потоков стекломассы от различных факторов (размеры протока, вязкость т-ра и др.). Часть I см. 1956, 10424. Из резюме авторов

40418. Подъем бассейна ванной печи без разборки кладки. Бориз А. М., Козлов П. В., Стекло и керамика, 1957, № 12, 19

В стекловом цехе Львовского электролампового з-да для экономии времени и средств осуществлен подъем бассейна печи (габариты бассейна  $10 \times 5,5 \times 4$  м) на 86 см без разборки кладки при помощи 4 паровозных домкратов общей грузоподъемностью 120 т. Подъем печи был осуществлен за двое суток при экономии материалов и рабочей силы на сумму до 150 тыс. руб. Во время подъема печи проведен ремонт регенераторов, горелок, фидера, главного шибера и т. д. И. Михайлов

40419. Внедрение автоматизации — необходимое условие улучшения работы ванн печей (По поводу статьи А. Г. Перова «О некоторых мероприятиях в удлинении кампании стекловаренных печей»). Обухов В. П., Стекло и керамика, 1957, № 9, 13

Нельзя судить о величине давления в печи (П) по разрежению (Р) у основания ее трубы. П Гусевского з-да работала при Р в пределах 15—32 мм вод. ст. Р неоднократно менялось в течение дня, смены, часа и зависело главным образом от расхода газа и воздуха П. Однако при любой величине Р у основания трубы в П на уровне заклиничного ряда автоматич. регуляторами поддерживается давление, близкое к нулю:  $\pm 0,01 \pm 0,03$  мм вод. ст. После остановки П в ремонт установлено, что состояние влетов, насадок и сводов позволяло бы П проработать еще год сверх кампании в 22 месяца. Следовательно, главным мероприятием по увеличению межремонтного периода следует считать внедрение регуляторов давления газа в полости П. Число отверстий для измерений и наблюдений должно быть 4, а не 2, как рекомендует Перов. На Гусевском з-де измерительные приборы, установленные на П и в канале, позволяют измерять т-ру с точностью до 2—3°. См. также РЖХим, 1958, 2031.

Н. Павлушин  
40420. Коэффициент использования стекловаренных горшков. Холя (Der Ausnutzungsfaktor von H-

fen. Holl Friedrich), Sprechsaal Keramik, Glas, Email, 1957, 90, № 21, 497—499 (нем.)

На основании практич. и расчетных данных по обследованию работы нескольких десятков горшковых стекловаренных печей одинаковой конструкции доказывалась целесообразность определения экономичности произ-ва посредством так называемого коэф. использования горшка  $a_{75}$ , характеризующего отношение кол-ва выработанной стекломассы к 75% емкости горшка:  $a_{75} = 100V_{ст}/V_{75}$  (%), где  $V_{ст}$  — действительно выработанное кол-во стекломассы,  $V_{75}$  — оптимально возможное кол-во вырабатываемой стекломассы. С введением этого коэф. были унифицированы сильно колебавшиеся до сих пор производственные и технико-экономич. характеристики горшковых печей и получена возможность сравнения эффективности их работы.

**А. Бережной**  
40421. Служба каолиновых брусьев в ваннах стекловаренных печах. Полинковская А. И., Тр. Всес. и.-и. ин-та стекла, 1957, вып. 38, 50—63

Каолиновый брус (КБ) Лисичанского з-да по своим свойствам практически не отличается от брусьев Часов-Ярского з-да. Одновременная эксплуатация КБ Лисичанского стеклового з-да и Щербинского з-да огнеупоров в течение 8,5 месяцев в ванной печи показала, что степень разжедания КБ на уровне зеркала стекломассы и в зоне максимума т-ры почти одинакова. Применение КБ способствовало повышению светопрозрачности стекла. Применять КБ в верхнем ряду стен бассейна при т-рах  $> 1430^\circ$  и варке стекла из сульфатно-содовой шихты не рекомендуется. Указаны условия применения КБ вместо муллитовых и шамотных брусьев. Повышением эффективности охлаждения КБ может быть значительно уменьшено их разжедание и удлинена продолжительность службы. Библ. 5 назв.

**И. Михайлова**  
40422. Форма стеклянных изделий и промышленная практика. Пейль (Industrielle Formgebung und Industriepaxis. Peill Günther), Glastechn. Ber., 1957, 30, № 12, 502—505 (нем.; рез. англ., франц.)

40423. Роль химии в процессах полирования. Гребенчиков И. В. В сб.: Качество поверхности деталей машин. З. М., АН СССР, 1957, 17—28

Рассмотрены существующие взгляды на процессы полирования и образование окисных защитных пленок на металлах. При полировании стекла экспериментально изучена роль состава стекла и полировальника, соляных р-ров, свойств защитной пленки колоды, по-видимому, кремневой к-ты, сорта крокуса — прокаленного при различных т-рах гидрата окиси железа. При полировании металлов (Cr, Cu, Ag, Pb и закаленной стали) изучено влияние на скорость полирования окисляющих в-в, различных полирующих материалов и смазки. В результате намечена схема хода процесса полирования.

**Н. Згонник**  
40424. Влияние повторного нагрева на прочность стеклянных волокон. Сакка (Sakka Sumio), Ege kёкайси, J. Ceram. Assoc., Japan, 1957, 65, № 739, 190—192 (японск.; рез. англ.)

Стеклянные волокна (СВ) диам. 12 и 22  $\mu$  вытягивались из расплавленного стекла при т-ре формования  $1170^\circ$ . Состав стекла (в вес. %):  $\text{SiO}_2$  67,  $\text{B}_2\text{O}_3$  12,  $\text{BaO}$  2,  $\text{K}_2\text{O}$  9,  $\text{Na}_2\text{O}$  9,5,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0,5. СВ повторно нагревались при т-рах от комнатной до т-ры размягчения стекла и затем производилось их травление HF. Прочность СВ на растяжение определялась до и после травления. Установлено, что, хотя прочность СВ снижается при повторном нагреве, она принимает первоначальное значение после снятия поверхностного слоя травлением HF.

**С. Иофе**  
40425. Стекловолокнистая бумага: ее получение, свойства и применение. Бланчард (Glass fibre

paper: its preparation, properties and uses. Blanchard Edward Brothers), Paper-Maker (Engl.), 1957, 134, № 3, 214—216, 218, 220, 222 (англ.)

Разработка способа получения стекловолокнистой бумаги (СВ) была начата в 1955 г. Бюро стандартов (СПА); первые опытные партии СВ были выпущены в 1954 г., в 1956 г. было выпущено  $\sim 1000$  т СВ. Исходным материалом для СВ является стеклянное волокно диам.  $< 0,025 \mu$ , длиной 1,59—0,4 мм, состав стекла (в %):  $\text{SiO}_2$  55,  $\text{B}_2\text{O}_3$  9,5,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  14,5,  $\text{MgO}$  5,  $\text{CaO}$  16; это волокно почти не изменяет своих физ. и хим. свойств при т-рах до  $538^\circ$ , не поглощает воды, не набухает и не изменяет размеров под действием влаги. Полученное непрерывным или дутьевым способом стекловолокно направляется на бумагоделательную машину типа Фурдринье, где она перемешивается с водой, образуя массу, на которой получается СВ способом, аналогичным получению обыкновенной бумаги. Основной особенностью получения СВ является обработка воды. Плама стекловолокна серной к-той для снижения pH р-ра до 3,0—3,5; при этом происходит наилучшее диспергирование в воде прядей стекловолокна, поверхность которого покрывается гелем кремнекислоты, играющим роль клеящего в-ва. Конц-ия стекловолокна в пламе составляет  $\sim 1\%$ . Описаны также другие особенности технологич. процесса получения СВ. Готовая СВ имеет нейтр. р-цию (pH  $\sim 7,0$ ); стоимость 1 кг СВ составляет 5—26 долларов. Важнейшие свойства СВ: толщина 0,2—0,3 мм, плотность 0,242  $\text{г/см}^3$ ; прочность на растяжение в продольном направлении 24, в поперечном 15,7, а в увлажненном виде 3  $\text{кг/см}^2$ ; по сравнению с крафт-бумагой, применяемой для конденсаторов, СВ обладают в 2 раза меньшей диэлектрич. постоянной, в 10 раз меньшим коэф. мощности и в 20 раз меньшими диэлектрич. потерями. Области применения СВ: фильтры для радиоактивных в-в при т-рах до  $760^\circ$  и для хим. агрессивных сред, фильтры для дыма и газов, хим. и термич. стойкие прокладки, конденсаторы, электроизоляционные материалы, для хроматографич. анализа и др. Библ. 23 назв.

**С. Иофе**  
40426. Производство и применение кварцевого стекла в СССР. Приянишников В. П., Соколов А. С., Стекло и керамика, 1957, № 12, 6—8

40427. Промышленное применение технического стекла. Балзар (Primyslové pouzitie technického skla. Balcar Vojtech), Naša veda, 1957, 4, № 12, 541—546 (словацк.)

40428. Иенское стекло. Схаутен (Jenaer glas. Schouten C.), Chem. en pharmas. techn., 1958, 13, № 9, 124 (гол.)

40429. Новая техника в проектах Гипростекло. Мясников К. А., Гайсинский В. Л., Стекло и керамика, 1957, № 12, 1—6

Освещается значение Гипростекло для развития стекольной пром-сти СССР в деле проектирования новых з-дов, а также в реконструкции, механизации и автоматизации процессов произ-ва на действующих з-дах. Обзор работ ин-та за период 1947—1957 гг.

**И. Михайлова**  
40430. Високотемпературное глазурирование глиноземистых керамических масс. Фишер, Туэлс (High-temperature glazing of alumina bodies. Fisher Eugene, Twells Robert), J. Amer. Ceram. Soc., 1957, 40, № 11, 385—388 (англ.)

Получение глазури (Г) с высокой т-рой обжига для глиноземистых масс затруднительно. При высоких т-рах происходят интенсивные р-ции Г с материалом. Вместе с тем для глиноземистых масс требуются Г с высокими значениями коэф. термич. расширения. Наблюдение подходящими являются составы, не содержащие окислов щел-зем. металлов, содержащие  $\text{K}_2\text{O}$ .



При высоких т-рах  $K_2O$  повышает коэф. расширения сильнее, чем  $Na_2O$ . В качестве Г предложены калиевые полевые шпаты с высоким содержанием  $K_2O$  с некоторыми добавками. Исследованы свойства глазурей состава:  $K_2O$  0,75;  $Na_2O$  0,25;  $Al_2O_3$  1,0—2,0;  $SiO_2$  10,0—20,0 на четырех массах с разным содержанием глины. Наилучшие результаты при однократном обжиге показали Г состава:  $R_2O$  1,0;  $Al_2O_3$  1,5;  $SiO_2$  15,0; при двукратном обжиге  $R_2O$  1,0;  $Al_2O_3$  1,75;  $SiO_2$  15,0. Проще получать глазурованные массы, содержащие 10—20% глины, чем с меньшим или большим ее содержанием.

М. Серебрякова  
40431. Ванал на карбиде кремния. Штеркер (Vanal auf Siliziumkarbid. Staerker A.), Sprechsaal Keramik, Glas, Email, 1957, 90, № 23, 541—542 (нем.).

Проведены микроструктурные исследования и привнесены микрофотографии, показывающие различную стойкость покрытого и непокрытого ваналом SiC против воздействия паров Pb-глазури. Исследования были проведены под микроскопом с нагревательным столиком при 510, 800 и 960°. Установлено, что стойкость SiC, покрытого ваналом, против воздействия паров Pb-глазури значительно повышается по сравнению со стойкостью SiC без ванала. Применение при обжиге санитарной керамики вагонов из SiC, покрытого ваналом, позволяет удлиннить срок службы вагонов.

В. Кушаковский  
40432. Ванал — новое антикоррозионное покрытие. Штеркер (Vanal, ein neuartiger Korrosionsschutz. Staerker A.), Ber. Dtsch. keram. Ges., 1957, 34, № 10, 329—334 (нем.).

Приводятся данные по влиянию на жаростойкость керамич. изделий ряда факторов, причем особенно отмечается влияние поверхностного натяжения материала. Указывается на невозможность получения таких изделий, отвечающих требованиям пром-сти, и на желательность применения защитных жаростойких покрытий, в частности ванала. Описываются результаты эксплуатации керамики без покрытия и с покрытием ваналом. Рассматриваются процессы разложения входящего в состав жаростойкой керамики SiC и перехода его в  $SiO_2$ .

Ф. Сломьянская  
40433. Непрерывное процеживание эмалевого шликера в закрытом фильтре. Вильямс (Continuous screening of dip enamel with enclosed filter unit. Williams LeRoy), Clay Prod. News and Ceram. Rec., 1955, 28, № 11, 14, 16 (англ.).

Дано краткое описание фильтра непрерывного действия, применяющегося для процеживания эмалевого шликера и имеющего круглые пластины из нержавеющей стали, которая отличается значительной износостойкостью. Пластины расположены рядами на расстоянии 0,5 мм друг от друга. Между пластинами задерживаются крупные частицы и загрязнения из шликера, подаваемого в фильтр насосом. Очистка фильтра от осевших твердых частиц производится при помощи ножеобразных лопастей. Описанный фильтр обеспечивает процеживание до 113,5 л шликера в 1 мин.

В. Баладина  
40434. Испытания, рекомендуемые эмалевочным заводам. Испытание сырьевых материалов для эмали. (Prüfungsvorschriften in Emailierwerken. Prüfung der Emailrohstoffe.), Glas-Email-Keramotechnik, 1957, 8, № 12, 473—474 (нем.).

Кратко рассмотрены основные свойства и требования, предъявляемые к глинам и каолину. Каолин входит в состав шпихт фторсодержащих эмалей, глины (Г) в качестве добавок при помоле для сообщения рабочих свойств шликерам. Для определения окрашивающих примесей Г прокалывают при высокой т-ре. Для белых эмалей пригодны только те Г, которые оказываются белыми после прокалывания. О содержа-

нии в Г соединений Fe судят по изменению окраски р-ра HCl при кипячении в нем известковой навески Г. Способность Г к оседанию определяют замачиванием в воде с добавкой соды. Через определенное промежуток времени измеряют уровень осевших частиц. Такую же пробу производят, добавляя Г к промывке эмали с определенной величиной частиц. Влияние добавок Г на качество эмалевого покрытия испытывают путем эмалирования пробных пластинок незаглушенной эмалью с добавкой исследуемой Г. При этом выявляется глушащее действие и склонность Г к образованию вскипания.

М. Серебрякова  
40435. Влияние некоторых технологических факторов на свойства покровных эмалей по чугуну. Эрдук Ю. Я., Паукш П. Г., Максимова О. С., Zinātn. raksti. Latv. Univ., Уч. зап. Латв. ун-т, 1957, 14, 221—224

Исследованы свойства эмали состава (в вес. %):  $SiO_2$  62,0,  $Na_2O$  21,0,  $K_2O$  0,6, CaO 3,8, MgO 0,5,  $CaF_2$  4,6,  $Al_2O_3$  3,1,  $TiO_2$  4,4. В качестве глушителя при помоле в состав эмали вводили 12—15%  $TiO_2$ . Определены белизна, блеск, интервал обжига, устойчивость к 0,01 н. HCl, угол смачивания. Свойства эмали не изменяются в зависимости от способа введения в состав фритты в виде  $TiO_2$  либо в виде «титанового плавня»:  $Na_2O \cdot SiO_2 \cdot TiO_2$ . При замене 1%  $SiO_2$  на 1%  $B_2O_3$  уменьшается угол смачивания и понижается т-ра обжига эмали. В качестве мельничной добавки наилучшие результаты показал бентонит 1—2%. Помол шликера следует вести до содержания 5—12% частиц диам. 0,05—0,01 мм.

М. Серебрякова  
40436. Некоторые опыты по сравнению устойчивости эмалей к щелочным растворам. Керкпатрик, Мак-Ганди, Ричмонд Some experiments in comparing the resistance of enamels to corrosion by alkaline solutions. Kirkpatrick H. B., McGandy E. L., Richmond J. C.), J. Amer. Ceram. Soc., 1957, 40, № 11, 389—395 (англ.).

Для разработки стандартного метода определения устойчивости эмалевых покрытий к щел. р-рам изучено влияние т-ры и конц-ии р-ра, присутствия различных анионов, скорости перемешивания на потерю веса эмалированных пластинок. Сопоставлены устойчивость к щел. р-рам с износом эмали в процессе эксплуатации, определенным по потере блеска. Явно замедляется разрушение эмали щел. р-рами в присутствии иона  $SiO_3^{2-}$ , а также при добавлении к р-ру небольших кол-в ионов  $F^-$  или  $CrO_4^{2-}$ . Это объясняется тем, что эти ионы препятствуют адсорбции ионов  $OH^-$  поверхностью эмали. Описан прибор для проведения испытаний. Особое внимание обращено на поддержание постоянной т-ры с точностью  $\pm 0,1^\circ$ , отсутствие в приборе стеклянных частей, которые могли бы реагировать со щел. р-рами, перемешивание р-ра или на установку образцов в вертикальном положении.

М. Серебрякова  
40437. Эмалирование газовых плит. Беннетт (Vitreous enamelling for gas cookers. Bennett A. R.), Industr. Finish. (Engl.), 1957, 9, № 114, 994—996 (англ.).

Описан в общих чертах процесс эмалирования. Приведен состав борной грунтовой и покровной титановой эмалей для стали. Т-ра обжига грунта 830—880°, эмали 800—840°.

М. Серебрякова  
40438. Обзор методов испытания эмалей на истирание. Кларк (A survey of abrasion resistance tests for vitreous enamels. Clarke J. A.), Metal Finish., 1957, 3, № 34, 408—410. Discuss., 411—412, 426 (англ.). Кратко рассмотрены методы определения прочности эмалевых покрытий на истирание. Ни один из существующих методов не может быть стандартным, так как результаты плохо воспроизводятся и часто не

согласуются с эксплуатационными качествами изделий. Проба царапанием с применением минералов шкалы Мооса не позволяет дифференцировать эмали, все они попадают в одну группу. Царапание алмазной иглой дает воспроизводимые результаты только на одном приборе, при замене алмаза данные изменяются. Черта получается неровной. Американский метод истирания образцов стальными шариками и суспензией полевого шпата сложен, прибор дорог, кроме того, результаты зависят от сорта полевого шпата. Предлагается также истирание поверхности струей падающей стальной дробы или струей песка под давлением. Оценивать истираемость можно по весу абразива, вызывающего определенную потерю веса образца.

М. Серебрякова  
40439. Варочные печи в эмалировочной промышленности. Франкен (Schmelzöfen in der Emailleindustrie. Franken E.), Euro-Ceramic, 1957, 7, № 14, 277—282 (нем.)

Описано устройство вращающихся печей (ВП) для варки эмалей. Преимуществами их являются простота и дешевизна изготовления, небольшая потребность в площадях (~0,1 по сравнению с ванными печами), простота обслуживания, хорошее качество фритты, достигаемое благодаря перемешиванию расплава. Печь состоит из футерованного изнутри металлич. барабана, основания с вращающим механизмом и горелок. Приведены составы различных футеровочных материалов. Печи выдерживают 350—450 варок, после чего футеровка меняется. Даны таблица технич. данных разных видов жидкого топлива, применяемого для обогрева ВП, схематич. изображения печи, горелки и приспособления для загрузки шихты в ВП, сведения по расходу топлива, длительности варки, расходу воздуха для ВП различной производительности. Кратко описана лабор. ВП на 20 кг эмали и тигельная печь с непрерывным вытеканием расплава через отверстие в дне. Емкость печи 4 л, диаметр отверстия 4—8 мм.

М. Серебрякова

40440 Д. Влияние цезия на некоторые свойства силикатных и борных стекол. Бобкова Н. М. Автореф. дисс. канд. техн. н., Белорусск. политехн. ин-т, Минск, 1957

40441 П. Способ получения однокомпонентных и многокомпонентных стекол. Рейтмайер (Verfahren zur Herstellung von ein-oder mehrkomponentigen Gläsern. Reitmayer Franz [Jenar Glaswerk Schott & Gen.]. Пат. ФРГ 959852, 14.03.57)

Предлагаемый способ имеет целью предотвратить кристаллизацию, могущую возникнуть при варке стекла обычным способом. Для этого рекомендуется тонкоизмельченное сырье, предварительно сфриттованное, вводить внутрь пламени. Полученное расплавленное стекло подхватывается расположенным под горелкой вращающимся телом. Расстояние между устьем горелки и верхней поверхностью вращающегося тела может регулироваться. Т-ра плавления зависит только от т-ры пламени и не ограничивается хим. или термич. устойчивостью сосуда для варки стекла. Горелки и вращающееся тело размещены внутри цилиндрич. корпуса. Т-ра вращающегося тела регулируется путем добавочного электрич. нагревателя. Сырьевые материалы смешиваются по группам и предварительно фриттуются до эвтектич. смесей. Если, напр., нужно сварить стекло из  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  и  $\text{MgO}$ , то при этом составляют две фритты: 1) эвтектика из  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{CaO}$  в соотношении 50:50 с точкой плавления 1395°; 2) фритта, состоящая из  $\text{MgO}$  и  $\text{P}_2\text{O}_5$  в соотношении 36,2:63:8 с точкой плавления 1383°. Смесь обеих в-в плавится при более низкой т-ре.

В. Мейтина

40442 П. Метод производства гранулированного продукта, особенно пригодного для дальнейшей переработки в электротермических или доменных печах. (Verfahren zur Herstellung von für die Weiterverarbeitung in elektrothermischen Öfen oder Gebläseöfen besonders geeigneten Granulaten) [Lonza-Werke Elektrochemische Fabriken G. m. b. H.]. Швейц. пат. 315878, 31.10.56

Патентуется способ произ-ва промежуточного гранулированного продукта, пригодного для дальнейшей переработки, напр., в карбид кальция в электрич. или доменных печах. К тонкозернистому или порошкообразному гидрату окиси кальция с первоначальной влажностью 22—25%, высушенному при 70—200°, прибавляется полуконсусующийся углеродсодержащий материал и вода в кол-ве до 7%, считая на сухое в-во, после чего смесь гранулируется до получения зерен одинакового размера, сушится при умеренной т-ре и достаточном давлении водяных паров в газовой атмосфере и подвергается диссоциации при т-рах от 200 до 650° и полуконсусованию. Полученные гранулы отличаются тем, что их наружный слой обеднен углеродом или совсем не содержит его, благодаря чему возможен последующий обжиг гранулята в окислительной атмосфере. Большая пористость продукта обуславливает высокую реакционную способность гранул.

А. Бережной

40443 П. Способ отрезки капли стекла. Ридель (Verfahren zum Abtrennen von Glas. Riedel Leopold) Act.-Ges. der Gerresheimer (Glashüttenwerke vorm. Ferd. Heyel). Пат. ФРГ 1002921, 1.08.57

Патентуется способ отрезки капли стекла, вытекающей из отка фидера ванной стекловаренной печи или засасываемой в черновую форму стеклоформующей машины с вакуумным набором, заключающийся в том, что в момент достижения капель требуемой величины, при ее вытекании из фидера или в момент окончания засасывания ее в черновую форму, включается электрич. ток, проходящий по кольцевому контуру вокруг капли и сильно нагревающий ее, чем ускоряется отделение капли от стекломассы.

А. Бережной

40444 П. Средство для смазки форм и отделения их при формировании стекломассы. Роте (Schmier- und Trennmittel bei der Glasverformung. Rothe Rudolf). Пат. ФРГ 964981, 29.05.57

Смесь (С), применяемая для смазки форм во избежание прилипания к ним горячей стекломассы при ее формировании, состоит (в вес.%) из: рафинированного минер. масла с вязкостью 2—5°  $\text{E}_{20}^{50}$  10—70 жира, напр. сала 5—15; смазки или стабилизатора в виде графита, серы, латекса или искусств. смолы 0,05—10 и силиконового масла, смолы или эфира кремнекислоты 0,1—5, т. е. в-в, алкольные группы которых содержат  $\geq 4$  атомов С. Все указанные компоненты С диспергированы в воде. С отличается хорошими смазочными свойствами и высокой температурной устойчивостью, благодаря чему сроки чистки форм от нагара удлинены в 20 раз, а долговечность дорогостоящих формующих элементов повышается.

А. Бережной

40445 П. Производство зеркал, стойких по отношению к влажному воздуху, кислотам, солям, формалину и изменениям температуры. Хосака. Японск. пат. 2987, 20.04.56

40—60 г  $\text{AgNO}_3$  смешивают со 110—130  $\text{cm}^3$  23—30%-ного нашатырного спирта, тщательно перемешивают до полного растворения  $\text{AgNO}_3$ , полученный р-р разбавляют 2 л дистил. воды (I). 30—50 г  $\text{NaOH}$  растворяют в 90—110  $\text{cm}^3$  дистил. воды, добавляют небольшое кол-во нашатырного спирта, все это хорошо перемешивают, добавляют 2 л дистил. воды (II). 15—25 г винноградного сахара растворяют в 90—110  $\text{cm}^3$  горячей воды, хорошо перемешивают до полного растворения



сахара, разбавляют 2 л дистил. воды (III). Поверхность стекла тщательно шлифуют, очищают от грязи, хорошо промывают разб. 1—2%-ным водн. р-ром  $\text{SnCl}_2$  и промывают дистил. водой до удаления остатка  $\text{SnCl}_2$ . После этого берут в равных кол-вах I, II, III, перемешивают и наносят на поверхность стекла 2 раза или более, промывают дистил. водой для удаления смеси р-ров I, II и III. После просушки наносят на зеркало защитный слой (состав и способ приготовления приведены), покрываемый сверху лаком. Амальгама такого зеркала обладает высокой прочностью.

**40446 П.** Способ получения пленок, понижающих отражение. Менхен (Verfahren zum Erzeugen reflexions — vermindender Schichten. Maennchen Kurt) [Ernst Leitz G. m. b. H.] Пат. ФРГ 942834, 9.05.56

Предлагается наносить пленки, понижающие коэф. отражения стеклянных и других оптически действующих поверхностей, путем воздействия на последние р-рами дву- или многоосновных органич. к-т, применяемых как совместно, так и в сочетании с ненасыщ. углеводородами (РЖХим, 1958, 5414). Приведены примерная рецептура и способ нанесения этих соединений.

**40447 П.** Стекло для изготовления штенгеля электронных ламп. Цуцуи [Мацусита дэнси когэ кабу-сики кайся]. Японск. пат. 1680, 8.03.56

Сплавляется шихта, состоящая (в %) из:  $\text{SiO}_2$  52—56,  $\text{PbO}$  28—30,  $\text{CaO}$  3—5,  $\text{K}_2\text{O}$  4—6 и  $\text{Na}_2\text{O}$  6—8; при этом получается дешевое, легко обрабатываемое и химически устойчивое стекло, которое может применяться как для изготовления штенгелей электронных ламп, так и кенотронов, электроламп и др.

**40448 П.** Усовершенствованный метод резки стекла. Аткесон (Improved glass cutting method. Atkeson Florian V.). [Pittsburgh Plate Glass Co.] Пат. США 2764848, 2.10.56

Способ резки и отломки листового стекла отличается тем, что непосредственно после надреза листа обычным твердосплавным роликом или алмазом вдоль линии надреза разбрызгиванием или с помощью щетки подаются водорастворимые поверхностноактивные в-ва, применение которых обеспечивает легкую отломку точных по размерам листов стекла с гладкими краями.

**40449 П.** Способ получения изделий из минеральных волокон (Sätt att framställa fasta formkroppar av mineraliska fibrer) [E. B. Björkman]. Шведск. пат. 457475, 4.12.56

Способ получения твердых, прочных и негорючих изделий из минер. волокон (В) со связующим из производных целлюлозы отличается тем, что к водн. суспензии В добавляют водн. р-р карбоксиметилцеллюлозы, осаждают ее на В солью 3-валентного металла, напр. квасцами, обезвоживают массу В, прессуют и сушат. Пример: к водн. суспензии В, содержащей 40 кг/м<sup>3</sup> минер. шерсти, добавляют 5% по весу карбоксиметилцеллюлозы и вводят р-р  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  до pH ~ 4, массу обезвоживают и прессуют в плиты. При испытании на пламени газовой горелки органич. в-ва плиты выгорают только на площади ~ 60 см<sup>2</sup> в окружности от места прикосновения пламени.

**40450 П.** Способ и установка для получения минеральной шерсти. Трауб (Verfahren zur Herstellung von Mineralwolle und Anlage zur Durchführung dieses Verfahrens. Traub Eugen). Пат. ФРГ 958545, 21.02.57

Способ получения минер. шерсти отличается тем, что расплавляемый во вращающейся печи минерал захватывается в конце печи имеющимися в ее стенке выступами, при этом образующиеся вместе с волокном

капли расплава падают обратно на поверхность расплавленной массы, а волокно увлекается сильным потоком пламенных газов к выходу печи, откуда оно поступает на конвейерную ленту. Скорости газового потока и конвейера могут быть отрегулированы таким образом, что выходящие из печи волокна укладываются в виде войлока. Внутри вращающейся печи могут быть установлены дополнительные выступы и перегородки.

**40451 П.** Приспособление для очистки от корольки минеральной шерсти, получаемой из расплавленных материалов. Мейер (Vorrichtung zur Reinigung mineralischer, aus feuerflüssigen Rohstoffen erzeugter Wolle von Granalien. Mayer Max) [Mannesmann A.-G.] Пат. ФРГ 961696, 11.04.57

Для очистки минер. и шлаковой ваты от корольки рекомендуется установить на горизонтальной оси трубу, передающей раздуваемое волокно в сборник, колесо с направленными вверх лопастями. При вращении этого колеса тяжелые корольки будут падать вниз на сито, через которое они попадут в спец. сборник, а то время как минер. волокна будут прогоняться дальше по трубе воздушным потоком. В трубе предусматривается выемка, в которую заходят лопасти крыльчатки при их нижнем положении.

**40452 П.** Процесс эмалирования металлов. Ласби (Process for enameling metals. Lusby William E.) [E. I. de Pont de Nemours and Co.] Пат. США 2768907, 30.10.56

Для получения хорошего сцепления эмали со сталью, алюминием, серебром, медью или их сплавами поверхность металла перед эмалированием покрывают тонким слоем окисла металла 4-й группы, в частности  $\text{TiO}_2$  или  $\text{ZrO}_2$ . Для этого на обезжиренную поверхность наносят слой безводн. эфира  $\text{Me}(\text{OR})_4$ , где Me — Ti или Zr, а R — радикал, содержащий 2—8 атомов C. Нанесение производится способом окунания или пульверизацией. Эфир растворяют в каком-либо летучем р-рителе, напр. этаноле, циклогексане, бензоле и т.п. После испарения р-рителя происходит гидролиз эфира под действием влаги атмосферы. Молярная концентрация эфира в р-ре 0,1—0,5. Перед нанесением эмали рекомендуется термич. обработка полученной при гидролизе пленки. Способ дает хорошие результаты при однослойном эмалировании стали и алюминия.

М. Серебряков

См. также: Рассеяние рентгеновских лучей стеклами под малыми углами 38825. Эффект облучения боросиликатных стекол 38826. Профессиональные заболевания в стекольной пром-сти 40116. Изучение механизмов восстановления свинца при обработке Pb-стекла в восстановительном пламени 38890

### Вязжущие вещества. Бетоны и другие силикатные строительные материалы

Редакторы Ю. М. Бутт, А. С. Пантелеев

**40453.** Производство извести в Болгарии, пути улучшения технологии и качества. Вушков (Варошное производство у нас и пятаца за подобряване на технологията и качеството на варта. Вушков П.). Строительство, 1957, 4, № 9, 22—24 (болг.)

**40454.** Известь в качестве нейтронизатора. Описание материала. Этерен-Панхейзер (Kalk als Neutralisationsmittel. Eine Berechnung des Materials. Oeteren-Pamhäuser K. A. von), Beiztechnik, 1957, 6, № 11, 130—132 (нем.)

Дано описание воздушной извести и карбидной извести с указанием на возможность их применения для нейтрации травильных сточных вод. Рекомендуются др.

бавка в известковое молоко смачивающих в-в в кол-ве 0,1—0,5%.

Г. Капелянский

40455. Комбинированная известьобжигающая печь. Азбе (Azbe's unitized lime kiln. Azbe Victor J.), Rock Prod., 1957, 60, № 11, 107, 110, 113, 114, 128 (англ.)

Описывается шахтная печь новой конструкции для одновременного обжига извести и получения промышленного газа. Вмонтированный в печь газогенератор отличается от обычно применяемых тем, что в нем обеспечивается слой золы миним. толщины, оказывающий пониженное сопротивление дутьевому воздуху. Благодаря этому может быть применен более толстый слой топлива, что повышает эффективность образования газа. Обжиг извести происходит обычным порядком. Печь этой конструкции может быть применена и для произ-ва керамич. изделий.

Б. Левман

40456. Термохимическое исследование реакции между гидроксидом кальция, силикагелем и водой. Ньюман (A thermochemical study of the reaction of calcium hydroxide, silica gel, and water. Newman Edwin S.), J. Res. Nat. Bur. Standards, 1957, 59, № 3, 187—196 (англ.)

Для исследований было приготовлено тесто из гидрата окиси кальция и силикагеля, тонкоизмолотых и тщательно перемешанных между собой с добавкой малого кол-ва воды. Измерение теплоты гидратации производилось методом растворения компонентов. Установлено, что в результате р-ции  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} = \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  при 25° выделяется ~10,3 ккал. Теплота р-ции  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + m\text{Ca}(\text{OH})_2 = (1+m)\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot (n+m)\text{H}_2\text{O}$  составляет ~1,6 ккал на 1 моль  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Около половины всего измеренного тепла представляет собой тепло смачивания продуктов гидратации. Установлено, что  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , реагируя при комнатной т-ре с силикагелем и водой, образует гидросиликат кальция с отношением  $\text{C}:\text{S} = 1,5$ .

Б. Левман

40457. К динамике твердения известково-глиняных изделий в автоклавах. Хавкин Л. М., Фурман Р. В., Сб. тр. Респ. н.-и. ин-та местных строительных материалов, 1957, № 13, 23—34

Исследовано влияние различных параметров технологич. режима изготовления глиняного автоклавного кирпича (ГСК) на его свойства. Показано, что прочность и морозостойкость ГСК мало меняются при изменении длительности твердения от 2 до 8 час. (при давл. 8—12 атм). Повышение давления пара с 8 до 12 атм мало влияет на прочность ГСК и поэтому вряд ли целесообразно. Эти явления объясняются повышенной активностью минералов глины и кварца, обладающих высокой дисперсностью.

Б. Варшал

40458. Влияние щелочесодержащих минералов на свойства строительных изделий автоклавного твердения. Левин С. Н., Сб. тр. Респ. н.-и. ин-та местных строительных материалов, 1957, № 13, 49—64

Исследованы свойства силикатного кирпича (СК), приготовленного на полевошпатных песках (ПП). Установлено, что ПП исследованных месторождений (Белгородского, Заудинского и Читинского) могут применяться для произ-ва силикатного кирпича (СК) марки «100» по обычной схеме. Однако полученный СК не удовлетворяет требованиям ГОСТ по морозостойкости. Для получения морозостойкого СК необходимы: дополнительная обработка массы в смесительном дезинтеграторе или на бегунах; добавка в массу молотого кварцевого песка или (при его отсутствии) молотого ПП или молотой глины; добавка кристаллич. затравки (бой СК) в кол-ве 1—3%.

Б. Варшал

40459. Безавтоклавный золопенобетон, его изготовление и свойства. Розенфельд Л. М., Бетон и железобетон, 1957, № 9, 359—362

Введение добавки  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  увеличивает скорость взаимодействия  $\text{CaO}$  с  $\text{SiO}_2$  при нормальном твердении и приводит к резкому ускорению схватывания ячеистой массы, содержащей золу и цемент, вследствие образования активного гипса, взаимодействующего с  $\text{C}_3\text{A}$ . При об. в. 1000 кг/м<sup>3</sup> безавтоклавный золопенобетон (ЗПБ) с расходом цемента 300 кг/м<sup>3</sup> характеризуется прочностью на сжатие 80—90 кг/см<sup>2</sup>, на растяжение 12—13 кг/см<sup>2</sup>, морозостойкостью — более 25 циклов, коэф. теплопроводности 0,21 и водопоглощением 35%. Он достаточно стоек к переменному высушиванию и увлажнению. Усадка ЗПБ через 3,5 месяца не превышает 0,13 мм/м. Для уменьшения усадки вместо части золы вводится шлак (3—15 мм) или другой легкий заполнитель. Прочность ЗПБ в 7 суток достигает 25—30 кг/см<sup>2</sup>; при пропаривании через 12—14 час. прочность равна 70% от 28-суточной. Для произ-ва ЗПБ с добавкой заполнителя предложено вместо пенобетонемешалки использовать растворомешалку с приготовлением пены и подачей ее в растворомешалку центробежным насосом.

В. Довжик

40460. Исследование ползучести гипса и гипсоцемента. Смирнова И. А., Ратинов В. Б., Сб. тр. Всес. н.-и. ин-та железобетон. изделий и нерудн. материалов, 1957, вып. 1, 108—116

Исследование ползучести гипса (Г) и гипсоцемента показало, что Г не обладает пределом ползучести. При незначительном водонасыщении (~ 3—5%) резко увеличиваются начальная скорость деформации Г, абсолютная величина его деформации в неустановившейся области ползучести и скорость деформации в стационарной области пластич. течения. Дальнейшее увлажнение Г (выпото до полного водонасыщения) не изменяет этих показателей. Колич. различия между образцами из α- и β-полугидратов обусловлены только их неодинаковой плотностью вследствие разной водопотребности. Ползучесть Г значительно снижается при введении цемента. Гидрофобизирующие добавки не уменьшают ползучести сухого и влажного Г. Их положительное влияние может быть обусловлено только пластифицирующим эффектом, в связи с чем повышается плотность образцов, а также уменьшением скорости водонасыщения.

Б. Варшал

40461. Свойства низкообжиговых гипсов. Эйдук Ю. Я., Zinātn. raksti. Latv. Univ., Уч. зап. Латв. ун-та, 1957, 14, 123—154

Установлена зависимость свойств гипса (Г) от тонкости помола, т-ры нагрева и др., а также от характера структуры дугидрата и гранулометрич. состава обожженного Г. Оптимальным является наличие средних и мелких частиц при малом содержании частиц, меньших 0,005 мм. Г с началом схватывания > 10 мин. получают при обжиге в температурном интервале 100—225°. Образование нерастворимого ангидрита (А) при нагреве в солевых р-рах или в автоклаве происходит при более низкой т-ре, чем при нагреве в сухом воздухе. Отмечается наличие двух модификаций: медленно схватывающегося Г (обезвоженный полугидрат (ПГ)) и быстросхватывающегося Г (растворимый А). Свойства α-ПГ, полученного различными способами, неодинаковы вследствие образования различных по форме и размерам кристаллов, а также наличия примесей. Линейное расширение растворимого А в 2—3 раза больше, чем ПГ. Максим. растворимостью обладают Г, обожженные при 250°; растворимость крупнокристаллич. Г понижена. Все модификации низкообжиговых Г быстро гидратируются до ПГ; дальнейший процесс гидратации протекает неодинаково в зависимости от т-ры обжига. Прочности чистых гипсов при одинаковой величине В/Г примерно одинаковы. При быстром обезвоживании Г при т-ре, большей 300° (напр., при обжиге во взвешенном состоянии), на по-



верхности частиц образуется растворимый А, обуславливающий быстрое схватывание Г. В обожженном Г имеется β-ПГ, β-обожженный ПГ, растворимый А, двугидрат и нерастворимый А; наименьшее кол-во двугидрата и нерастворимого А имеется в варочном Г. Наименьшей нормальной густотой обладает Г, полученный обжигом во вращающихся печах, и наибольшей — обжигом во взвешенном состоянии (мельницы Леше). Указывается, что отливки из Г, полученного обжигом во взвешенном состоянии, имеют при одинаковых значениях В/Г, наименьший об. вес и наибольшую прочность.

Г. Копелянский  
40462. Обработка гипса — основной участок в производстве черепицы. Зоммер (Die Gipsstube — das Herzstück des Falzziegelwerkes. Sommer Walter), Ziegelinindustrie, 1957, 10, № 19, 662—663 (нем.)

Перед изготовлением гипсовых форм, используемых при прессовании черепицы, гипсовое тесто рекомендуется подвергать вакуумированию. В. Кушаковский

40463. Вязущие свойства марганецсодержащих алюмо-ферритов кальция. Окорков С. Д., Пескина Ф. С., Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, 1957, вып. 43, 93—98

Изучено влияние замены  $Fe_2O_3$  в  $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$  эквивалентным кол-вом  $Mn_2O_3$  на прочность этого соединения. Установлено, что водопотребность цементного теста и р-ра при замене в алюмо-ферритах (АФ)  $Ca \cdot Fe_2O_3$  соответственным кол-вом  $Mn_2O_3$  заметно понижается, скорость же схватывания значительно увеличивается. Прочность АФ при частичной замене  $Fe_2O_3$  эквивалентным кол-вом  $MnO_2$  сначала возрастает, а затем начинает снижаться. Наибольшей прочностью обладает АФ состава  $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 0,8Fe_2O_3 \cdot 0,2Mn_2O_3$ . Замена в  $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$  части  $Fe_2O_3$  эквивалентным кол-вом  $Mn_2O_3$  повышает сульфатостойкость. Это повышение наблюдается до  $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 0,6Fe_2O_3 \cdot 0,4Mn_2O_3$ , при дальнейшем увеличении содержания  $Mn_2O_3$  сульфатостойкость резко падает. Применение для изготовления портланд-цементного клинкера марганецсодержащего сырья вполне допустимо при условии, что общее содержание  $Mn_2O_3$  в клинкере не будет превышать  $2/3$  (40 : 60) имеющегося в клинкере кол-ва  $Fe_2O_3$ .

М. Степанова

40464. Плавильный портланд-цемент и его исследование. Будников П. П., Косырева З. С., Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. М. Менделеева, 1957, вып. 24, 81—84

Исследованы возможность получения и свойства плавильного портланд-цемента (ППЦ) из доменных шлаков с добавкой извести и окиси железа. Опыты с ППЦ из цементного клинкера завода «Гигант» показали, что прочность цемента из ППЦ ниже, чем у цемента из исходного цементного клинкера. Из примененных режимов охлаждения (водное, быстрое и медленное воздушное) лучшие результаты показало быстрое воздушное охлаждение. Испытание полученного ППЦ из гранулированного шлака Ново-Тулеского з-да показало, что его прочность ниже прочности цементов, приготовленных из обычных клинкеров. Б. Варшал

40465. К вопросу об изучении реакционной способности сырьевой муки для обжига портланд-цементного клинкера. Вейхерт (W sprawie badań nad reaktywnością surowej mąki do wypału klinkru portlandzkiego. Weychert Stefan), Cement. Wapno. Gips, 1957, 13, № 11, 272—273 (польск.)

Реакционная способность (спекаемость) сырьевой смеси зависит не только от хим. свойств сырья, но и от геометрич. формы и размеров зерен материала. Поэтому при проведении исследований необходимо учитывать физ. факторы и обеспечивать однородность испытываемых образцов с точки зрения зернового состава и способа изготовления. Автор считает, что при

правильном проведении этих исследований можно установить зависимость между реакционной способностью сырьевой смеси, производительностью и тепловой работой печи.

Б. Левина  
40466. Симпозиум по вопросу о явлениях, происходящих в начальный период гидратации цемента (Токио, 19 февраля 1957 г.). О ложном схватывании цемента. Найто. О начальной усадке цемента. Тюдзэ, Егё кёкайси, J. Ceram. Assoc., Japan, 1957, 66, № 740, C253—C267; C254—C258. Discuss., C262—C265; C258—C262. Discuss., C265—C267 (японск.)

40467. Исследование гидратированных гидравлических вяжущих методом дифференциального термического анализа. Ре (Étude des liants hydrauliques hydratés par l'analyse thermique différentielle. Rey M.), Silicates industr., 1957, 22, № 10, 533—540. Discuss., 540 (франц.)

Рассмотрена методика дифференциального термического анализа и приведены кривые для простейших вяжущих и для различных цементов. Библ. 13 назв.

И. Смирнова

40468. Определение удельной поверхности по методу Б. В. Дерягина. Малинин Ю. С., Цемент, 1957, № 6, 19—21

Описана конструкция прибора.

М. Степанова

40469. Оценка способа ускоренного определения прочности портланд-цемента. — (Ein Verfahren zur beschleunigten Prüfung der Portlandzemente auf ihre Festigkeitsentwicklung.—), Schweiz. Arch. angew. Wiss. und Techn., 1957, 23, № 5, 146—156 (нем.)

Сопоставление результатов испытания портланд-цементов (равномерность изменения объема, прочность в различные сроки) стандартными методами и автоклавной обработкой. При испытании цемента с повышенным содержанием  $MgO$  (4,59%), цемента с повышенным содержанием свободной  $CaO$  (3,0—3,5%) и нормальных цементов с различной тонкостью помола (колебания уд. поверхности от 1660 до 5170  $см^2/г$ ) установлена сходимость результатов в подавляющем большинстве случаев.

Е. Штейн

40470. Изучение вяжущих свойств стекол системы  $BaO - Al_2O_3 - SiO_2$ . Окорков С. Д., Голынкин Вольфсон С. Л., Дворочкин А. Р., Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, 1957, вып. 43, 81—92

Система  $BaO - Al_2O_3 - SiO_2$  была изучена с целью установления наиболее рациональных составов для получения бариевых цементов. Вяжущие свойства синтезированных шлаков (Ш) изучались на образцах-кубиках размером  $1 \times 1 \times 1$  см. Установлено, что бариевые Ш обладают вяжущими свойствами в большей степени, чем кальциевые. В системе  $BaO - Al_2O_3 - SiO_2$  вяжущие свойства наиболее ярко выражены у тех Ш, которые по своему мол. составу соответствуют области алюмосиликатных Ш диаграммы  $CaO - Al_2O_3 - SiO_2$ . Благоприятное влияние на процесс твердения Ш оказывают возбудители твердения, особенно  $NaOH$  и портланд-цемент. Замена песка баритом в цементных р-рах, приготовленных на бариевых шлаковых цементах, приводит к значительному повышению прочности цементных р-ров. Такие р-ры с баритовым заполнителем могут быть использованы для защиты от проникающего излучения атомных реакторов. М. Степанова

40471. К вопросу о методике расчета движения сыпучего материала во вращающихся цементных печах. Мешик А. Ф., Научн. сообщ. Всес. н.-и. ин-та цемент. пром-сти, 1957, № 1 (32), 1—7

Выведена ф-ла для расчета движения материала по печи, отличающаяся от прежних ф-л (Ходоров, Саймен) тем, что в ней учитывается влияние таких факторов, как различная загрузка печи материалом и величина хорды сегмента материала. Предлагаемая мето-

длина расчета позволяет определить движение материала в печах любого профиля при постоянных или переменных величинах объемного расхода материала и угла его естественного откоса. Б. Левман

40472. Цемент для изготовления газобетона. Новацкий, Щепанский (Cement do produkcji gazobetonów. Nowacki Alfons, Szczepański Zdzisław), Cement. Wapno. Gips, 1957, 13, № 11, 285—288 (польск.).

Рекомендуется применять для изготовления газобетона белитовый цемент с пониженным содержанием глинозема (<5%) и умеренным содержанием окиси железа. Начало схватывания цемента должно наступать не позднее 1,5 час. с момента затворения, конец схватывания — не позднее 6 час. Остаток на сите 800 отв/см<sup>2</sup> не должен превышать 1,5%, остаток на сите 4900 отв/см<sup>2</sup> — 15%. Б. Левман

40473. Цементный завод с шахтными печами в Восточной Африке. Уайт (African cement firm took a look — then went to vertical kilns. White C. A.), Rock Prod., 1957, 60, № 10, 108—111, 187, 188 (англ.)

В целях экономии привозного топлива и из-за нехватки воды для подготовки сырья по мокрому способу цементный з-д в Момбассе (Кения) был оборудован шахтными печами. На основе успешного опыта эксплуатации трех печей производится расширение з-да с удвоением его мощности. Преимущества шахтных печей: вдвое меньшие капитальные вложения на 1 т годовой продукции, использование антрацитового мелочи в качестве топлива, расход тепла 950—1000 ккал/кг клинкера, расход электроэнергии 90 кВт/т цемента. При расширении устанавливаются новые шахтные печи системы Де Ролл (Швейцария) высотой 9 м и диам. 3 м с конич. верхней частью. Зона подогрева футерована высокотглиноземистым кирпичом, а зона обжига — магнезитовым. Грануляция сырья производится в чашевых грануляторах. Для выгрузки клинкера служит вращающаяся решетка новой конструкции. Б. Левман

40474. Новый цементный завод фирмы Пирлесс в Детройте. Троффер (Peerless new Detroit plant. Trauffer Walter E.), Pit and Quarry, 1957, 50, № 1, 108—110, 112, 114—115, 118, 144, 156 (англ.)

Новый цементный з-д с одной вращающейся печью 3,4 × 127 м имеет годовую мощность по клинкеру 210 тыс. т и работает по мокрому способу. З-д выпускает портланд-цемент и шлакопортланд-цемент. Для предварительного помола сырья (крупный известняк) впервые в США применена стержневая мельница, работающая в сочетании с трубной без промежуточных насосов, бункеров или питателей. Другой особенностью з-да является сушка шлака в реакторе, работающем по принципу «кипящего слоя». Печь оборудована цепной завесой длиной 28 м. Головка печи охлаждается воздухом. Охлаждение клинкера производится в наклонном колосниковом холодильнике 2,1 × 13,2 м с последующим дроблением. Двухступенчатая система пылеулавливания обеспечивает хорошую очистку отходящих газов. Уловленная в циклонах пыль применяется в шламу. Часть пыли пропускается через чашевый гранулятор. Полученные гранулы возвращаются в печь или вывозятся с з-да грузовиками. Помол клинкера производится в сепараторных мельницах. Выпускаемый шлакопортланд-цемент содержит 42% шлака. Б. Левман

40475. Автоматическое регулирование вязкости шлама. Гельфанд Я. Е., Гиршов Л. А., Цемент, 1957, № 6, 15—18

Принцип предлагаемого способа регулирования заключается в том, что воздействие на расход подаваемого в мельницу жидкого компонента производится в зависимости от состояния шлама в зоне пламообразо-

вания (т. е. в зоне, где прекращается раздельное движение воды и материала). Для 3-камерных мельниц размером 2,6 × 13 м зоной пламообразования является первая половина II камеры. Состояние шлама в этой камере определяется косвенным параметром — частотой издаваемого шума. Приведена схема автоматич. регулирования и описана работа системы. М. Степанова

40476. О рациональной конструкции цепной завесы в холодной зоне вращающейся печи. Ривкин Г. М., Цемент, 1957, № 5, 30—32

40477. Схема современного помольного отделения на цементном заводе. Бенди (Modern grinding plant design in the cement industry. Bendy W. R.), Mining Engng, 1957, 9, № 10, 1145—1149 (англ.)

В связи с требованием более тонкого помола цемента на цементных з-дах наметился переход от прежней схемы помола в двухстадийном открытом цикле (предварительное измельчение в коротких шаровых мельницах с большим диаметром и окончательный помол в длинных трубных мельницах) к более эффективной схеме замкнутого цикла с применением воздушно-проходного сепаратора (ВПС). По этой схеме помол цемента производится в шаровой мельнице 3,75 × 5,4 м с мотором 1500 лс. Продукт помола поступает в ВПС диам. 4,8 м, откуда крупные частицы возвращаются на домол в мельницу. Установка оборудуется рукавным фильтром для улавливания пыли. Вместо короткой шаровой мельницы может быть применена более длинная двухкамерная с меньшим диаметром. Для транспортировки материала в помольной схеме устанавливаются элеваторы, транспортеры или шнекожелоба. Как правило, клинкер перед помолом подвергается дроблению. При измельчении сырья по мокрому способу применяется как двухстадийный помол в открытом цикле (шаровая и трубная мельница с промежуточным ситом), так и помол в замкнутом цикле с речечно-чашевым классификатором. В последнем случае встречаются трудности с удалением излишней влаги из шлама и приходится устанавливать сгустители. При подготовке сырья по сухому способу в замкнутом цикле также применяются ВПС, которые используются одновременно для сушки сырья. Б. Левман

40478. К физической химии бетона. Снек (Betoniin fysikaalisesta kemiasta. Snack T.), Tekn. kem. aikakauslehti, 1957, 14, № 18, 449—452 (финск.; рез. англ.) Обзор свойств материалов для бетона: цемента, воды и заполнителей. М. Степанова

40479. О взаимодействии гидратированного цемента с щелочесодержащими заполнителями. Боссарт (Alkali-reacties van de toeslag in beton. Bosschaert R. A. J.), Cement, 1957, 9, № 11-12, 494—500, 509 (гол.; рез. англ., франц., нем.)

40480. Щелочные реакции в бетоне. Плумен, Поульсен, Идори (Foreløbig oversigt over alkalireaktioner i beton i Danmark. Plum N. M., Poulsen Ervin, Idorn G. M.), Ingeniøren, 1957, B66, № 27, 721—735; № 28, 772—780 (датск.)

Петрографическое исследование образцов бетона, объем которых увеличился в результате щел. р-ций, показало, что как плотные, так и пористые частицы кремнезема участвуют в р-циях и переходят в гель. Такие частицы могут быть центром радиальных трещин, проходящих в цементном камне. К. Герцфельд

40481. Бетон высокой плотности для строительства реактора. Дейвис (High density concrete for reactor construction. Davis Harold S.), Consult. Engr, 1957, 13, № 10, 224—226 (англ.) См. РЖХим, 1957, 58263.

40482. Цемент и бетон для экранирования атомных реакторов. Садаи, Егё кёкайси, J. Ceram. Assoc., Japan, 1957, 65, № 742, C326—C332 (японск.)



40483. Влияние гранулометрии заполнителя на объемный вес, прочность и удобообрабатываемость бетона. Араки, Фукуи, Дзайрё сикэн, J. Japan Soc. Test. Mater., 1957, 6, № 47, 521—526 (японск.; рез. англ.)

Изучалось влияние прерывистой гранулометрии заполнителя на свойства бетона. Установлено, что прочность на сжатие бетона с прерывистой гранулометрией выше, чем у бетона со сплошной гранулометрией.

Из резюме авторов  
40484. Улучшение качества бетона методом электроосмоса. Харада, Кодаку кэнкю, Civil Engng Mag., 1957, 6, № 6, 230—232, 236 (японск.)

40485. Использование диатомита в качестве легкого заполнителя для бетона. Абрамович (Utilizarea diatomitei ca agregat în betoane. Abramovici S.), Ind. construcțiilor și mater. constr., 1957, № 10, 578—586 (рум.; рез. русск., нем., франц., англ.)

Изложены результаты исследований и лабор. испытаний.

Резюме автора  
40486. Легкие бетоны на базе диатомита. Попов В. А., Пром-сть Кубани, 1957, вып. 1—2, 8—9

Рекомендуется в качестве заполнителя для легкого бетона использовать обожженный диатомит. Бетон с диатомитовым щебнем и песком в качестве заполнителя имеет прочность на сжатие 50—70 кг/см<sup>2</sup> при расходе цемента 200—250 кг/м<sup>3</sup>, об. в. 0,9—1,0 т/м<sup>3</sup>.

М. Степанова  
40487. Технология изготовления изделий из газобетона. Калнина Н. А. В сб.: Произ-во и применение в стр-ве крупноразмерн. конструкций из ячеистых и других легких бетонов. М., Гос. изд-во лит. по стр-ву и архитект., 1957, 77—86

Описываются технология изготовления газобетона (ГБ) из алюминиевой пудры, применяемая на Рижском з-де, физ.-мех. показатели ГБ и влияние различных технологич. факторов на его свойства. Отмечается важность тщательного перемешивания газомассы, поддержания определенной т-ры смеси в помещении, назначения оптимального водовязующего отношения, применения тонкомолотого алюминиевого порошка и плавного режима автоклавной обработки. В. Довжик

40488. Производство газобетона на основе пергидроля. Кевеш П. Д. В сб.: Произ-во и применение в стр-ве крупноразмерн. конструкций из ячеистых и других легких бетонов. М., Гос. изд-во лит. по стр-ву и архитект., 1957, 87—89

Способность пергидроля разлагаться в щел. среде цементного р-ра с интенсивным газовыделением и ее ускоряющее действие на схватывание цемента позволяет готовить газобетон (ГБ) с пониженным до 0,4—0,35 водовязующим отношением, что приводит к повышению прочности ГБ, снижению расхода цемента и возможности затирки и транспортировки изделий почти немедленно после заливки. При об. в. 1100—1200 кг/м<sup>3</sup>, прочность автоклавного ГБ равна 100—120 кг/см<sup>2</sup>. Пергидроль, предварительно разб. до 5%, вводится в кол-ве 1% от веса песка и цемента. Перемешивание цемента и молотого песка с водой производится при т-ре 60°. Подчеркивается необходимость быстрого перемешивания и разлики газомассы во избежание потери газа.

В. Довжик  
40489. Методы повышения технико-экономической эффективности легких бетонов. Попов Н. А. В сб.: Легкие бетоны на пористых заполнителях. М., Гос. изд-во лит. по стр-ву и архитект., 1957, 5—11

40490. Подбор состава керамзитобетона для крупных блоков. Латаш М. Я., Новое в строит. техн., 1957, вып. 11, 142—156

Описаны опыты по изготовлению пористого и плотного керамзитобетона (КБ) на киевском керамзите

(К). Даны зависимости между об. весом и прочностью КБ, соотношения между расходом р-ра и К в зависимости от об. веса КБ. Показано влияние способа уплотнения, кол-ва воды и вида мелкого заполнителя на прочность и об. вес КБ. Дана номограмма для подбора состава легкого бетона на киевском К и график для определения соотношения цемента и песка в растворяющей части КБ.

В. Довжик  
40491. Получение искусственных пористых заполнителей из глинистого сырья на агломерационных решетках. Васильков С. Г. В сб.: Легкие бетоны на пористых заполнителях М., Гос. изд-во лит. по стр-ву и архитект., 1957, 12—53

40492. Технология приготвления пеношлака и опыты по изготовлению крупных блоков для стен из безавтоклавного золопенобетона. Розенфельд Л. М. В сб.: Произ-во и применение в стр-ве крупноразмерн. конструкций из ячеистых и других легких бетонов. М., Гос. изд-во лит. по стр-ву и архитект., 1957, 61—66

Пеношлак (ПШ) теплоизоляционный с об. в. 500 кг/м<sup>3</sup> и конструктивный с об. в. 800—1200 и прочностью 50—150 кг/см<sup>2</sup> изготавливается из основных доменных гранулированных шлаков (Ш) без добавки вяжущего или с добавкой до 40 кг/м<sup>3</sup> при кислых доменных Ш. Технология получения ПШ состоит из помола Ш, приготвления пены, получения смеси и автоклавной обработки. Наилучшим пенообразователем является ГК. Минерализация пены при смешении молотого Ш с водн. суспензией повышает устойчивость структуры пеномассы. Замена 40% Ш молотым песком повышает прочность ПШ на 30% и выше. Добавка вяжущих, а также Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, жидкого стекла и NaOH ускоряет схватывание ПШ. Морозостойкость ПШ 25 циклов, усадка в 2 месяца достигает 0,34 мм/м и резко снижается при введении в состав ПШ 20% молотого Ш. Для ускорения твердения безавтоклавного золопенобетона (ЗПБ) следует использовать шибродомол и ускоритель Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·18H<sub>2</sub>O (3%). Прочность ЗПБ в 28 дней мало отличается от прочности автоклавного пенобетона. При об. в. 1000 кг/м<sup>3</sup> образцы ЗПБ выдерживают 25 циклов замораживания и оттаивания.

В. Довжик  
40493. Исследование пригодности летучей золы для использования в бетоне. Бринк, Холстед (Studies relating to the testing of fly ash for use in concrete. Brink R. H., Halstead W. J.), Proc. Amer. Soc. Test. Mater., 1956 (1957), 56, 1161—1206. Discuss., 1207—1214 (англ.)

См. РИХХим, 1957, 77851.  
40494. Технология приготвления кавититового бетона. Вавржин, Собек (Technologie výroby kavititového betonu. Vavřín F., Sobek F.), Stavivo, 1957, 35, № 11, 444—447 (чешск.; рез. русск., нем., англ., франц.)

Описаны исходные материалы, свойства бетона, а также устройства, применяемые при испытании.

Резюме авторов  
40495. Морозостойкость бетона с высокой концентрацией солей. Харада, Кодаку кэнкю, Civil Engng Mag., 1957, 6, № 4, 151—154 (японск.)

40496. Новый завод готового бетона. (A new ready-mixed concrete plant.—), Cement, Lime and Gravel, 1957, 32, № 5, 128—130 (англ.)

Описывается крупнейший в Англии з-д по изготовлению товарного бетона производительностью ~70 м<sup>3</sup>/час. Технологич. процесс на з-де полностью механизирован и регулируется с помощью компьютерного управления.

Б. Левман  
40497. Добыча и контроль качества песчаных и гравийных заполнителей. Мортон (The production and quality control of sand and gravel aggregates.

Morton B. L.), Cement, Lime and Gravel, 1957, 32,  
№ 5. 131—134, 141 (АНГЛ.)

Приведено описание месторождений отдельных видов песчаных и гравийных заполнителей на территории Англии и Шотландии. В Южной Англии доминирует халцедоновая разновидность кварца, в центральной Англии — кварциты, а в других районах страны в Шотландии залегают крупные грубозернистые песчаники, известняки, железистые породы и вулканические горные породы (гранит, базальт). Описываются также лоббиш пески и гравия. В. Горшков

методы добычи песка и гравия. В. Горшков  
4098. Исследование повреждений плакобетонных  
плит. Идорн (Undersøgelse af skader i slaggebe-  
tonplader. Idorn G. M.), Beton-teknik, 1957, 23, № 4,  
150-173 (датск.; рез. англ.)

В домах с перегородками из шлакобетонных плит наблюдались повреждения (трещины, всучивание). При исследовании шифа поврежденных участков плиты обнаружены: изотропное стекловидное в-во с  $n_0 > 1,58$ , двоякопреломляющее — с  $n_0 \sim 1,52—1,55$ . Прозрачное коричнево-красное мелкокристаллич. в-во и в пустотах игольчатые кристаллы, вероятно, сульфатоминерала Са. Коричнево-красное в-во — окислы Fe, образовавшиеся из FeS и FeS<sub>2</sub> шлака, последующее окисление которых ведет к образованию сульфатов Fe и далее к CaSO<sub>4</sub>. Трещины в плитах исходят из центра — зерна шлака, содержащего сульфиды Fe. Шлак для бетона должен содержать  $\leq 1\%$  сульфатов Fe и 0,45% сульфидов Fe. К. Герцфельд

0499. Влияние различных способов тепловлажностной обработки на прочность бетона при сжатии. Пачке (Der Einfluß verschiedener Warmbehandlungsverfahren auf die Druckfestigkeit der Betone. Patschke Erich), Bauplanung und Bautechnik, 1957, 11, № 10, 447—453 (нем.)

Сопоставлялось влияние пропаривания (т-ра 70°) и прогрева на прочность (П) бетона при использовании пластичных и жестких бетонных смесей (БС) на основе портланд-цемента (ПЦ) и доменного цемента (ДЦ), при различной длительности предварительного выдерживания (ПВ) перед тепловлажностной обработкой (ТО) и при различных сроках расклубки изделий (И). Установлено, что ПЦ и ДЦ обладают различной чувствительностью к ТО; во всех случаях предпочтение должно быть дано ДЦ. Так, при использовании ДЦ, применении пластичных БС и прогреве И прочность в 28-суточном возрасте = 95% от марки бетона, а при пропаривании 115%; для ПЦ — соответственно 70 и 100%. Аналогичное положение имеет место и при использовании жестких БС, однако в этих случаях соотношение между маркой и П бетонов, подвергавшихся ТО, менее благоприятное. П после пропаривания И на ПЦ и ДЦ = 60% от марки. Замена пропаривания прогревом теплым воздухом обуславливает понижение П в 30-суточном возрасте при ПЦ ~ на 30% при ДЦ ~ на 20%. Относительная влажность воздуха должна быть равна 70—80%. Предпочтительно доувлажнение воздуха на распылением воды, а подачей насыщ. пара. При пропаривании наблюдается значительно больший расход тепла, теряемого с отходящим конденсатом. ПВ перед ТО значительно повышает П бетона; при пластичных БС на ПЦ и при пропаривании ПВ должно быть равно 2 час., и при прогреве — 5 час.; при ДЦ и жестких БС на ПЦ — соответственно 5 и 7 час. При жестких БС на ПЦ конечная П мало зависит от длительности ПВ. Расклубивание И из жестких БС перед ТО до окончания схватывания цемента значительно понижает П. При прогреве И и при расклубке немедленно после изготовления, через 1,5 и 8 час. понижение П в 30-суточном возрасте составляет 70—55%, а при пропаривании 67—40%. В воз-

расте 90 суток разница в П несколько сглаживается. Частичной причиной понижения П является неизбежное нарушение структуры Б при распадке свежеотформованных И. Нарушения структуры тем значительнее, чем ранее начата ТО и чем меньше длительность ПВ. Г. Копелянский

40500. Влияние пропаривания на основные свойства бетона для плит-оболочек. Попов Н. А., Чуйко А. В., Гидротехн. стр-во, 1955, № 7, 16—19

Исследована водопоглощаемость, морозостойкость, прочность при сжатии и изгибе бетонных образцов, пропаренных и нормального твердения. Бетоны отличались по составу и кол-ву цемента, содержанию поверхностноактивных в-в. Установлено, что пропаренные бетоны имеют большую водопоглощаемость (в 3—4 раза) и меньшую морозостойкость по сравнению с бетонами нормального твердения. Введение поверхностноактивных в-в уменьшает водопоглощаемость (в 1,5—2 раза) и морозостойкость бетонов как пропаренных, так и нормального твердения. Увеличение пористости при пропаривании объясняется неодинаковым объемным расширением компонентов смеси и миграцией влаги в периоды прогрева и остывания. Рекомендуется применять более мягкие режимы пропаривания, жесткие бетоны с виброуплотнением под нагрузкой, вибродомол цемента.

40501. Добавки — ускорители процесса твердения бетона. Ямбор (Urychl'ovanie trvdnutia betónu očkováním a chemickými prisadami. Jambor J.), Stavivo, 1958, 36, № 1, 18—19 (словацк.)

Добавка «Савит», состоящая из 40% по весу частично гидратизированного портланд-цемента и силикатных и алюминиевых соединений с малым содержанием хлоридов, представляющих собой отбросные продукты, вводилась в бетонную смесь в кол-ве 10—15% от кол-ва цемента; это ускорило наступление начала схватывания на величину порядка 1 часа, ускорило процесс твердения и повышало механич. прочность образцов.

Е. Стефановский

40502. Значение применения некоторых добавок к вяжущим растворам и бетоном при зимних работах. Ям бор. (Význam používania niektorých prísad do mált a betónov pre práce v zime. J a m b o r J a r o m í r, Stavba, 1957, 4, № 10, 304—307 (словацк.))

Сокращение сроков схватывания бетона в целях предохранения от замерзания достигается применением ускорителей главным образом  $\text{CaCl}_2$  в кол-ве 2—4% или же других в-в, содержащих  $\text{HCl}$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ , а также поверхностноактивных добавок и пластификаторов. Е. Стефановский

40503. Изготовление бетона, устойчивого к воздействию морской воды. Бабич (Studija o izradi betona otpornog protiv agresivnog djelovanja morske vode. Babić Leo), Naše dradjevinarstvo, 11, № 8, 205—209 (серб.-хорв.; рез. франц.)

Рассматриваются условия, обеспечивающие изготовление бетона, устойчивого в морской воде. Применением алитых цементов не рекомендуется. Основными условиями изготовления устойчивого бетона являются правильный гранулометрич. состав, надлежащее качество заполнителя, достаточный уд. расход цемента (350—400 кг/м<sup>3</sup>). С. Тихольт

40504. Агрессивное действие на бетон вод с низким содержанием солей. Диблик, Почтовая (Agresivní účinky vody na beton. Diblík M., Počtová Z.). Vodní hospodářství, 1957, № 12, 327—328 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

Приводятся примеры разрушительного действия агрессивных вод на бетон и способы защиты.

### Резюме авторов



**40505. Применение кальцинированного глинистого сланца в качестве пуццоланы в массивном бетоне.** Кханна, Пури (The use of calcined shale as pozzolana in mass concrete. Khanna R. L., Puri M. L.), Indian Concrete J., 1957, 31, № 8, 257—260, 263 (англ.)

Приведены результаты лабор. исследований кальцинированного глинистого сланца в бетоне. Изучалось влияние его на качество бетонной смеси, прочностные свойства бетона, усадку, тепловыделение бетона, проницаемость и истираемость, а также сульфатостойкость и коэф. термич. расширения. Кальцинированный сланец можно добавлять к цементу в кол-ве до 20%.

И. Смирнова

**40506. Кислотостойкий бетон (ократбетон).** Этерен (Säurefester Beton (Ocrat-Beton). Oeteren K. A. van), Beiztechnik, 1957, 6, № 12, 145—146 (нем.)

Предлагается использование ократированных бетонных и железобетонных деталей для днищ, наружной и внутренней облицовки травильных и моечных бассейнов; устройства нейтрализационных установок; сточных устройств и пр. При наличии кислой среды недопустимо применение известнякового щебня. Указывается на отсутствие корродирующего влияния ократирования на арматуру. Отмечается, что при длительном нахождении ократированного железобетона в соляной и молочной к-тах арматура покрывается фарфоровидной оболочкой, предотвращающей коррозию арматуры.

Г. Копелянский

**40507. Экспериментальное исследование температур, возникающих в бетоне при сварке закладных частей.** Соловьев Г. П., Тр. Моск. автомот.-дор. ин-та, 1957, вып. 21, 95—109

Отмечается, что т-ра, вызывающая местный кратковременный нагрев бетона при сварке закладных частей, практически не влияет на прочность конструкции.

М. Степанова

**40508. Предварительно напряженный железобетон.** Константинов (Предварительно напрегнат стоманобетон. Константинов Йор), Техника 1957, 25, № 256, 311—316 (франц.)

Рассмотрены преимущества предварительно напряженного бетона. Отмечается, что для приготовления такого бетона необходимо применять высококачественные стали с прочностью 10—12 т/см<sup>2</sup> и удлинением 3—6%.

В. Рыжиков

**40509. Об огнеупорности предварительно напряженного железобетона.** Чжан Цинь-ши, Цзяньчжу, 1957, № 19, 30—32, 33 (кит.)

**40510. К вопросу о перлитах.** Ломбар, Гавар (Mise au point sur les problèmes des perlites. Lombard J., Gavaud R.), Chronique mines outre-mer, 1957, 25, № 256, 311—316 (франц.)

Свойство вулканич. стекол (обсидианов) расширяться при нагревании получило промышленное применение главным образом в США лишь за последние 15 лет. Перлит представляет собой разновидность вулканич. стекла. Дан обзор работ по перлиту в отношении его состава, физ. свойств, месторождений, генезиса и обработки. Миним. об. вес перлита составлял 16 кг/м<sup>3</sup>, водопоглощение не превышает 0,2%. В 1947 г. в США объем потребления перлита составил 6930 т, а в 1956 г. 238 тыс. т.

И. Смирнова

**40511. Техника постройки бетонных дорог в Западной Европе.** Людвигсен, Мейер (Betonvejs-teknik i Vesteuropa. Ludvigsen Morten, Meyer Erik V.), Beton-teknik, 1957, 23, № 2, 63—81 (датск.; рез. англ.)

Краткий отчет о съезде, состоявшемся в Брюсселе в мае 1956 г.

К. Герцфельд

**40512. Наполнитель битума из отходов отработанных отбеливающих гли.** Васильев А. А., Стр.-пр. предприятий нефт. пром-сти, 1957, № 8, 16—18

Асфальтовые и смолистые наполнители, содержащие органич. в-ва, прочно связанные с минер. частями породы, повышают растяжимость, т-ру размягчения и силу сцепления битумной мастики с металлом. Они уменьшают водопоглощение и хрупкость битумного покрытия. Смолистый наполнитель может быть получен из отходов отработанных отбеливающих гли, содержащих 35—40% органич. в-в (в том числе 6—12% смолы), путем их обжига в аппарате по восстановлению искусств. адсорбентов для регенерации ис-сел при т-ре не выше 350—400°.

В. Довыкин

**40513 Д. Исследование быстротвердеющих бетонов.** Светинская И. А. Автореф. дис. канд. техн. н. Н.-и. ин-т бетона и железобетона. М., 1957

**40514 Д. Вопросы общей теории бетона в связи с его структурными и технологическими особенностями.** Ахвердов И. Н. Автореф. дис. докт. техн. н., Н.-и. ин-т бетона и железобетона, М., 1957

**40515 С. Портланд-цемент, шлакопортланд-цемент и пуццолановый цемент.** (Cement portlandský, struskoportlandský a pucolánový). Чехосл. ст. 722121, 1957 (чешск.)

**40516 П. Установка для изготовления известня и технологический процесс.** Кеннеди (Caustic lime producing plant and process. Kennedy Joseph E.). Пат. США 2760768, 28.08.56

Патентуется способ изготовления известня в укороченной вращающейся печи с использованием тепла отходящих газов и готового продукта.

И. Смирнова

**40517 П. Способ и приспособления для обжига известняка, доломита или магнезита в газовой шахтной печи с циркуляцией отходящих газов.** Энгел (Verfahren und Vorrichtung zum Brennen von Kalkstein, Dolomit oder Magnesit im gasbeheizten Schacht-ofen mit Abgasumwälzung. Eigen Hans) [Rheinische Kalksteinwerke G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 1008641, 24.10.57

Способ обжига известняка, доломита или магнезита в газовой шахтной печи с подачей в печь отходящих газов с высокой т-рой, смешиваемых перед поступлением в нагнетающий вентилятор с холодными газами горения, отличается тем, что горячий воздух отсасывается из зоны охлаждения печи и подается в зону обжига, преимущественно в ее среднюю или высокую части. Шахтная печь в зоне обжига разделяется по крайней мере одной перегородкой, имеющей минимально один канал, с одной стороны соединяющийся с печным пространством, а с другой — с внешней стенкой печи, и служащий для подачи горячего воздуха.

Е. Штейн

**40518 П. Магнезиальное вяжущее вещество.** Парлиш (Cementitious composition. Pavlish Arnold E.). [Basic, Inc.]. Пат. США 2745758, 15.05.56

Предлагается введение небольшого кол-ва растворимого фосфата, напр. (NaPO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>, для получения высокостабильного, медленно схватывающегося магнезиального вяжущего в-ва. Такое в-во состоит в основном из смеси MgO с CaCO<sub>3</sub>, затворителя (3) и фосфата щел. металла. 3 представляет собой вод. р-р MgCl<sub>2</sub> и MgSO<sub>4</sub>; его вводят в кол-ве, необходимом для придания массе рабочих свойств; конц-н 3 от 22° Вё до полного насыщения. Содержание водорастворимого фосфата щел. металла 0,05—1,5 вес.% по отношению к весу смеси MgO и CaCO<sub>3</sub>.

В. Злочевский

**40519 П. Аппарат для производства цементного клинкера.** Бут (Apparatus for producing hydraulic

cement clinker. Booth Morris A.). Пат. США 2762619, 11.09.56

Аппарат представляет собой цилиндрич. печь длиной 6—9 м с форсункой в головной части для подачи горячего воздуха (т-ра ~ 1320°). Сырьевая мука вводится в печь со стороны головки через конич. питательное устройство; несущей средой является подогретый воздух, подаваемый воздуходувкой. Можно подавать сырье и в виде шлама с помощью разбрызгивающего устройства. Материал, взвешенный в потоке горячих газов, превращается в клинкер и после осаждения в циклоне или электрофилт্রে подается в холодильник. Б. Левман

40520 П. Процесс производства гидравлического цемента во вращающихся печах. Пайзел (Process for manufacturing hydraulic cement in rotary kilns. Pyzel Robert). Пат. США 2758828, 14.08.56

Предложена наклонная вращающаяся печь, состоящая из двух секций, между которыми расположена дробильная камера. В 1-й (верхней) секции шлам высушивается и частично кальцинируется; образовавшиеся гранулы пропускаются через дробилку и попадают во 2-ю (нижнюю) секцию, где происходит клинкерообразование. Благодаря большей теплоемкости поверхности раздробленных гранул процесс клинкерообразования интенсифицируется. Б. Левман

40521 П. Цементирующий материал и метод его приготовления. Дав (Cementitious material and method of making. Dove Leonard P.). Канад. пат. 516648, 20.09.55

Процесс изготовления легковесного прочного бетона заключается в покрытии волокнистого растительного материала (ВРМ) водонепроницаемым гелем кремнезема. Обработанный таким образом волокнистый материал смешивается с цементом. По второму методу ВРМ смачивается водн. р-ром сульфата Al, а затем водн. р-ром силиката Na, взятым в кол-ве, достаточном для полного протекания р-ции с сульфатом Al. При этом образуется водонепроницаемый слой алюмосиликатного геля. По третьему методу ВРМ смачивается водн. р-ром сульфата Fe с последующей обработкой его водн. р-ром силиката Na. По четвертому методу ВРМ смачивается водн. р-ром H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с последующей обработкой водн. р-ром силиката Na. В. Горшков

40522 П. Метод изготовления легковесного заполнителя. Чертков (Method of producing a light-weight aggregate. Chertkof Jack O.) Пат. США 2727829, 20.12.55

Метод изготовления легковесного минер. заполнителя заключается в покрытии частиц вулканич. стекла ингибитором. Предварительное нагревание частиц до достаточно высокой т-ры способствует расширению их, после чего на частично охлажд. частицы через воздушный клапан вводится ингибитор (при этом т-ра поддерживается постоянной). Ингибитор представляет собой устойчивую, кипящую при высокой т-ре поверхностноактивную, растворимую в воде жидкость, состоящую из полиоксидиленового соединения, входящего в класс соединений, содержащих алкиларилполиоксидиленовый спирт, алкиларилполиоксидиленовый эфир и полиоксидиленовый тиоэфир. Будучи нанесенным на поверхность частиц вулканич. стекла, ингибитор создает газообразную фазу, которая способствует образованию пор. В. Горшков

40523 П. Состав бетона. Козма (Concrete composition. Kozma Martin). Канад. пат. 517057, 4.10.55

Патентуется состав бетона (в %): темного (буро-

го) цемента 37; белого цемента 16; смеси портланд-цемента (80) и извести (20) в кол-ве 5; вермикулита 5; песка 8; смеси, состоящей из двуокиси кремния (53), окиси железа и окиси титана (18), окиси алюминия (4), окиси кальция, окисей натрия и калия (7), в кол-ве 5. Вода для затворения бетона берется в кол-ве 24%. В. Горшков

См. также: Регулирование т-ры во вращающейся печи 39925

## ПОЛУЧЕНИЕ И РАЗДЕЛЕНИЕ ГАЗОВ

Редактор В. Г. Фастовский

40524. Аппараты для разделения воздуха. Мона, Исоа, Коацу гасу кёкайси, J. Soc. High Pressure Gas. Ind., 1956, 20, № 1, 13—17 (японск.)

Приведены технологич. схемы и технич. данные стационарных и передвижных воздухоразделительных установок. А. Ровинский

40525. Установка производительностью 500 м<sup>3</sup>/час газообразного кислорода по схеме Клода. Коситани, Абе, Коацу гасу кёкайси, J. Soc. High Pressure Gas. Ind., 1956, 20, № 1, 9—12 (японск.)

Описана воздухоразделительная установка среднего давления для получения ~ 545 м<sup>3</sup>/час газообразного O<sub>2</sub> чистоты 99,7% с кантующимися теплообменниками, поршневым детандером и колонной двойной ректификации. Кол-во перерабатываемого воздуха составляет 2900 м<sup>3</sup>/час, давление сжатия 17 кг/см<sup>2</sup>, очистка от CO<sub>2</sub> хим. способом. Продукционный O<sub>2</sub> сжимается до высокого давления и поступает в реципиент, откуда распределяется по трубопроводам между потребителями. Затрата энергии на 1 м<sup>3</sup> сжатого O<sub>2</sub> оценивается в 1 квт-ч. Ю. Петровский

40526. Сравнение различных способов выделения углекислоты. Ямамото, Такахаси, Коацу гасу кёкайси, J. Soc. High Pressure Gas Ind., 1956, 20, № 3, 8—15 (японск.)

Рассмотрены и сопоставлены промышленные способы и схемы извлечения CO<sub>2</sub> из газовых смесей с различным ее содержанием (с применением аминов и карбонатных р-ров). Ю. Петровский

40527. О получении озона в больших количествах. Фунахаси, Кагаку когё, Chem. Ind., 1956, 7, № 2, 43—46 (японск.)

Приведены технич. характеристики и описание аппаратуры установок для озонирования кислорода или воздуха. Описаны озонаторы, смонтированные из множества стеклянных труб, уплотненных в двух трубных решетках и размещенных в баке. Внутренние электроды разрядных трубок присоединены к высоковольтной обмотке трансформатора, а внешние — заземлены; по межтрубному пространству бака протекает охлаждающая вода. Озонаторы другого типа имеют пластинчатые электроды и плоские диэлектрики. Приведены данные об энергетич. затратах на произ-во озона и о эксплуатационных расходах. А. Ровинский

40528 П. Установка для получения кислорода под давлением. Ито, Мацумото, Мацумото [Кабусики Кайся Хитати Сэйсакусё]. Японск. пат. 5515, 2.09.54

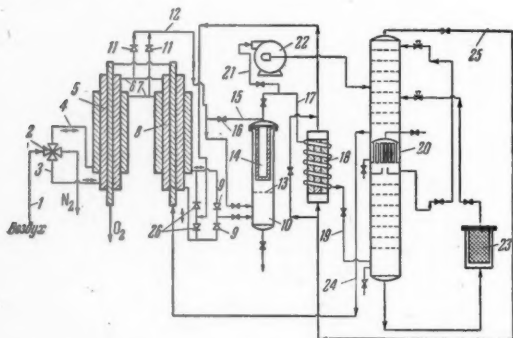
Патентуется технологич. схема воздухоразделительной установки с жидкостным насосом для получения газообразного O<sub>2</sub> под высоким давлением. Воздух (В) сжимается турбокомпрессором до давл. 6 атг и распределяется по двум направлениям: одна часть В охлаждается в азотных регенераторах, где освобож-



дается от влаги и  $\text{CO}_2$ , после чего поступает в нижнюю колонну аппарата двойной ректификации; другая часть В сжимается в поршневом компрессоре до высокого давления и проходит через систему теплообменников (в том числе через аммиачный или фреоновый холодильник), после чего также дросселирует в нижнюю колонну. Жидкий  $\text{O}_2$  из межтрубного конденсатора направляется в насос, а из него под высоким давлением проходит через ряд теплообменников цикла высокого давления. Газообразный  $\text{N}_2$  из-под крышки конденсатора поступает в турбодетандер, предварительно нагреваясь в теплообменнике за счет охлаждения В высокого давления. Часть газообразного  $\text{N}_2$  поступает в систему теплообменников цикла высокого давления, а остальной  $\text{N}_2$  направляется в регенераторы. Ю. Петровский

**40529 П. Разделение газовых смесей. Скапердас** (Separating gas mixtures. Skaperdas George T.) [The M. W. Kellogg Co.] Пат. США 2777299, 15.01.57

Предложена схема воздухоразделительной установки низкого давления с переключающимися рекуперативными теплообменниками, обеспечивающими удаление из воздуха (В) влаги и  $\text{CO}_2$ . Сжатый до давл. 6 атм В по линии 1 через автоматич. вентиль 2 и далее по линии 3 или 4 поступает в теплообменник 5, где охлаждается обратными потоками  $\text{N}_2$  и  $\text{O}_2$  до т-ры  $(-100^\circ) \div (-108^\circ)$ , после чего распределяется по двум направлениям: 90% В по линии 6 или 7 поступает в теплообменник 8, где охлаждается до т-ры  $(-167^\circ)$ , освобождаясь от  $\text{CO}_2$ , а затем направляется через переключающие вентили 9 в смеситель-фильтр 10; остальные 10% В через вентили 11 по



линии 12 также поступают в 10. В результате смешения обоих потоков В в 10, чему содействует решетка 13, устанавливается т-ра  $-158^\circ$ , при которой происходит выделение кристаллич.  $\text{CO}_2$  из поступившего меньшего потока В; твердая  $\text{CO}_2$  частично оседает на дно 10, а остальное кол-во твердой  $\text{CO}_2$  задерживается на фильтрующей поверхности 14, выполненной из стеклянной ткани, пористой керамики или т. п. материала. Линия 15 с вентилем 16 позво-

ляет направить В в 10 для его продувки и удаления  $\text{CO}_2$ . Очищ. от  $\text{CO}_2$  сжатый В, выйдя из 10, распределяется на 2 потока: 59% В по линии 17 поступает в теплообменник-сжижитель 18, где охлаждается обратным потоком  $\text{N}_2$  до т-ры  $-170^\circ$ , что сопровождается сжижением  $\sim 10\%$  В, а затем по линии 19 вводится в куб нижней колонны воздухоразделительного аппарата 20; 41% В по линии 21 поступает в турбодетандер 22, где расширяется до давл. 0,7 атм с понижением т-ры  $-187^\circ$ , а затем вводится в верхнюю колонну аппарата 20. Фильтр 23 служит для очистки жидкости испарителя от твердой  $\text{CO}_2$ .  $\text{O}_2$  выводится из 20 по линии 24 и проходит без переключений через 8 и 5;  $\text{N}_2$  по линии 25 направляется в 18, где нагревается до т-ры  $-171^\circ$ , после чего через вентили 26 поступает в соответствующий канал 8, а оттуда — в 5. Отбор 10% В перед поступлением в 8 обуславливает такое соотношение прямого и обратного потоков в 8, при котором обратный поток  $\text{N}_2$  выносит все выделившиеся отложения влаги и  $\text{CO}_2$  и обеспечивает нормальные условия теплообмена. Ю. Петровский

**40530 П. Метод разделения воздуха. Ояма, Эбихара, Хираяма** [Кабусики Кайся Кагаку Кан-кюсё]. Японск. пат. 3129, 2.06.54

Патентуется технологич. схема воздухоразделительной установки низкого давления для получения газообразного  $\text{O}_2$  с двумя парами регенераторов, незамерзаемость которых обеспечивается с помощью встроенных в них рекуперативных теплообменников. В эти теплообменники направляется часть охлажд. сжатого воздуха, который подогревается и поступает на расширение в турбодетандер, а оттуда — в верхнюю колонну аппарата двойной ректификации.

**40531 П. Метод разделения воздуха. Монна, Сакураи, Андо** [Нихон Рика Когё Кабусики Кайся]. Японск. пат. 2070, 19.04.54

Патентуется технологич. схема воздухоразделительной установки типа Линде — Френкль для получения газообразного  $\text{O}_2$ , отличительной особенностью которой является наличие дополнительной колонны для получения некоторого кол-ва чистого  $\text{N}_2$ , куда снизу вводится газообразный  $\text{N}_2$  из-под крышки конденсатора (К) аппарата двойной ректификации; хладагентом в К колонны является жидкий  $\text{O}_2$ , который выводится из межтрубного пространства К аппарата двойной ректификации, испаряется в К и направляется в регенераторы. Дистиллятом колонны является чистый газообразный  $\text{N}_2$ , который подогревается в теплообменнике и поступает для расширения в турбодетандер, а оттуда выводится через предварительный теплообменник цикла высокого давления. Жидкий  $\text{N}_2$ , стекающий в куб колонны, подается на орошение воздухоразделительного аппарата. В цикле высокого давления часть воздуха расширяется в поршневом детандере и поступает в испаритель нижней колонны. Ю. Петровский

См. также: Получение  $\text{N}_2$  41015

# РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ ХИМИЯ

Рефераты 40532—42185

№ 12

25 июня 1958 г.

## IV

### ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ (Часть 3)

#### ПРОМЫШЛЕННЫЙ ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ

Редакторы С. З. Тайц, Б. П. Фабричный

40532. К вопросу о синтетических противоокислителях. Куяма, (Kuyama Hiroshi). Кагаку-но рёнки, J. Japan. Chem., 1957, 11, № 8, 588—593. Обзор. Библ. 49 назв. Б. Ф.

40533. Производство бутадиена. Сэкимото, Кагаку когё, Chem. Ind. (Japan), 1957, 8, № 10, 917—923 (японск.). Обзор. Библ. 20 назв. Б. Ф.

40534. Промышленное производство дихлордифторметана. Рива (Fabricación industrial del diclorodifluoro-metano. Riva Jose Paul de la), Rev. industr. y fabríl, 1956, 11, № 123, 684—689 (исп.). Обзорная статья. Приведены методы произ-ва дихлордифторметана, применяемого в холодильной промышленности под названием фреон или фреон, указаны р-рители, являющиеся абсорбентами для фреона (дибутилфталат, диацетат гликоля, простые эфиры гликоля). Библ. 9 назв. И. Гонсалес

40535. Каталитическое бромирование этана. Мамедалиев Ю. Г., Гусейнов М. М., Элми эсерлэр. Азерб. унив., Уч. зап. Азерб. ун-т, 1957, № 2, 57—66 (рез. азерб.). При каталитич. бромировании на немзе этановой фракции, полученной с з-да синтетич. каучука, содержащей (в %):  $\text{C}_2\text{H}_6$  1,8;  $\text{C}_2\text{H}_4$  90,3;  $\text{C}_2\text{H}_2$  6,1;  $\text{C}_3\text{H}_8$  +  $\text{C}_3\text{H}_6$  1,2;  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  +  $\text{C}_4\text{H}_8$  0,3, высших углеводородов 0,3, установлено, что выход  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  (I),  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$  (II) и полибромидов зависит от мол. отношения  $\text{C}_2\text{H}_6$  :  $\text{Br}_2$  и от т-ры опыта. При мол. отношении 1:0,5 и 350° выход I 60%. При 300° и 400° выход I уменьшается за счет образования II и полибромидов. Варьируя мол. отношение и т-ру можно получить катализат, содержащий 60% I или до 55% II. Установлено, что выход 1,1-дибромэтана в 1,5—2 раза выше выхода 1,2-дибромэтана, что указывает на способность атома H, находящегося у связанного с Br атома C, замещаться быстрее, чем атом H при незамещ. атоме C. И. Матвеева

40536. Производство метилового спирта из природного газа. Ямамото, Кагаку когё, 1956, 7, прилож. № 1, 146—148 (японск.). Краткое описание. Природные газы в качестве источника сырья. Разложение  $\text{CH}_4$ . Синтез и очистка  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Перспективы развития произ-ва  $\text{CH}_3\text{OH}$  в Японии. С. Петрова

40537. Установки фирмы Holzverzuckerungs AG в Домате-Эмсе. III. Получение метанола, аммиака и мочевины. IV. Получение лактама. Остертаг (Die Anlagen der Holzverzuckerungs AG in Domat/Ems. III. Die Herstellung von Methanol, Ammoniak und Harnstoff. IV. Die Herstellung von Laktam. Ostertag A.), Schweiz. Bauzeitung, 1955, 73, № 22, 327—333. III.  $\text{CH}_3\text{OH}$  (для произ-ва моторного топлива, состоящего из 60%  $\text{CH}_3\text{OH}$  и 40%  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) получают каталитич. путем из  $\text{CO} + \text{H}_2$  (1:2) при ~350° и ~300 атм. Смешанный газ получают из водяного газа (ВГ); часть  $\text{H}_2$  получают электролизом воды. ВГ получают из кокса, водяного пара и  $\text{O}_2$  в генераторах с выпуском жидкого шлака и очищают от примесей мыли и S-соединений. Для получения синтез-газа, состоящего из 1 ч.  $\text{CO}$  и 2 ч.  $\text{H}_2$ , часть ВГ пропускают на конверторной установке в смеси с водяным паром при 450° над катализатором; образующуюся  $\text{CO}_2$  отделяют от  $\text{H}_2$  водой под давлением и используют для произ-ва мочевины (I). Сжатие синтез-газа до 300 атм производится 6-ступенчатыми поршневыми компрессорами. Предусмотрены также работающие под давл. 300 атм насосы для многократной рециркуляции непрореагировавшего газа; перед рециркуляцией газы охлаждают для отделения продукта р-ции. Неочищ. продукт содержит небольшие кол-ва  $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$  и  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$ . Последний отгоняют под повышенным давлением и перерабатывают в диметилсульфат. Для получения чистого  $\text{CH}_3\text{OH}$  для хим. целей и безводн.  $\text{CH}_3\text{OH}$  для добавок к моторному топливу освобожденный от  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$  продукт фракционируют. Высшие спирты разделяют на спец. колонне; их применяют в лакокрасочной пром-сти.  $\text{NH}_3$ , необходимый для произ-ва I, получают из  $\text{H}_2$  +  $\text{N}_2$  (3:1) пропусканием их под давл. 250—350 ат и 500° над Fe-катализатором при многократной рециркуляции с предварительным отделением  $\text{NH}_3$ . Жидкий  $\text{NH}_3$  хранят при 1 ата и -35° в резервуарах емк. 1000 м<sup>3</sup>; скопляющиеся в них пары периодич. отсасывают, сжижают и возвращают в резервуар.  $\text{H}_2$  получают электролизом воды (20 000 кат, 3500 м<sup>3</sup>/час  $\text{H}_2$ ),  $\text{N}_2$  — из жидкого воздуха. Получаемый на обеих установках  $\text{O}_2$  используют в произ-ве ВГ. I получают пропусканием  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$  под давл. ~200 ат и 180°. Непрореагировавшую смесь (за один проход конверсия ≤ 50%) перед рециркуляцией разделяют на спец. установке. I получается в виде жидкого плава, кристаллизующегося при удалении реакционной воды. Получаемая I пригодна в качестве удобрения и сырья для синтетич. смол.

IV. ε-Капролактam получают из фенола через циклогексанол, циклогексанон и его оксим. Для оксимирования применяют сульфат гидроксилamina, получаемый из  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{SO}_2$ . Я. Кантор



40538. Производство ацетальдегида процессом Киссо. Отмер, Кон, Игараши (Acetaldehyde by the Chisso process. Othmer Donald F., Kon Kichiro, Igarashi Takeo), Industr. and Engng Chem., 1956; 48, № 8, 1258—1262 (англ.)

Фирмой Shin Nippon Chisso Hiryo K. K. на установке производительностью 30 т ацетальдегида (I) в одни сутки реализован способ получения I гидратацией ацетилен (II). Способ характеризуется использованием теплоты гидратации II для ректификации I, отсутствием рециркуляции II и высоким выходом I. Приведены схема и описание процесса.

В. Щекин

40539. Изоцианаты. Фартинг (Isocyanates. Farthing A. C.), Proc. Chem. Soc., 1957, Nov., 301—303 (англ.)

Краткий обзор химии изоцианатов и путей их промышленного использования, которое в ряде стран развилось в связи с нуждами военного времени. Отмечаются получившие развитие в Германии каучукоподобный материал «Вулколлан» и пенопластики. Вулколлан — продукт конденсации 1,5-нафтилендиизоцианата с полиэтиленадицианом, благодаря высокой прочности на разрыв и высокому сопротивлению к истиранию рассматривается как материал для автопокрышек, срок службы которых превышает срок службы автомобиля. Пенопластики — продукты конденсации толуиленидиизоцианата и полиэфиров этиленгликоля и адипиновой к-ты, кроме использования их для ряда бытовых изделий, нашли применение в качестве термоизоляции и в качестве конструктивных материалов в самолетостроении.

А. Артемьев

40540. Акрилонитрил. Майор (Le nitrile acrylique. Mayor Y.), Ind. chim., 1957, 44, № 477, 98—100 (франц.)

Краткий обзор промышленных методов получения сырья ( $C_2H_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $NH_3$ ,  $HCN$ ) для произ-ва акрилонитрила.

Я. Кантор

40541. Акрилонитрил из природного газа. — (Natural gas to acrylonitrile.—), Oil and Gas J., 1955, 54, № 18, 110—113 (англ.)

Описан процесс промышленного получения акрилонитрила из  $C_2H_2$  (получен окислением  $CH_4$ ) и  $HCN$ .

Е. Покровская

40542. Промышленные органические полупродукты ароматического ряда. Адамс (Industrial organic intermediates: past, present and future. Adams D. A. W.), Chemistry and Industry, 1957, № 44, 1428—1433 (англ.)

Обзор данных по произ-ву и потреблению органич. полупродуктов ароматич. ряда, в основном в Англии и в США. Развитие новых тенденций в их использовании. Особое внимание уделено углеводородам, сульфокислотам, фенолам, аминам, карбоновым к-там, производным нафталина и других полициклич. углеводородов, красителям и пигментам.

Н. Дабагов

40543. О деструктивном гидрировании тиофена на сернистом кобальте. Циборовский (O destruktywnym uwodornianiu tiofenu na siarczku kobaltowym. (Komunikat wstępny). Ciborowski S.), Przem. chem., 1957, 13, № 8, 457—458 (польск.)

Наиболее экономичный метод удаления тиофена (I) из технич.  $C_6H_6$  заключается в деструктивном гидрировании I, обычно при высоком давлении в присутствии катализаторов (K), устойчивых против действия сернистых соединений. Р-цию можно проводить в газовой фазе при обычном давлении, однако достаточно полных данных по этим методам не имеется. В целях их изучения были проведены опыты удаления сернистых примесей из технич.  $C_6H_6$  при помощи  $CoS$  при атмосферном давлении. На 1 л K вводили 2 л/час технич.  $C_6H_6$  и 200 л/час  $H_2$ . Время контакта

составляло ~ 2 сек. Использовали промышленный синтез Фишера — Тропша на основе  $CoCO_3$  (с активаторами), осажденный на кизельгуре. K восстанавливали 4 часа при  $450^\circ$  при притоке  $H_2$  1 м<sup>3</sup>/час на 1 л K, а затем пропускали через него  $H_2S$  при  $350^\circ$  для превращения Co в  $CoS$ . Исходный  $C_6H_6$  содержал 0,17 вес. % S, что соответствует ~ 0,5 % I. После гидрирования при  $250—400^\circ$  содержание S 0,030—0,022 вес. %, что соответствует степени обессеривания 77—87%, т. е. уже при контакте ~ 2 сек. I в значительной степени разлагается. Чистый  $C_6H_6$ , в котором I удален обработкой конц.  $H_2SO_4$ , содержит ~ 0,01 % S.

З. Рачинский

40544 К. Химическая технология органических веществ. Том 1. Майзнер, Малиновский. Облуй (Technologia chemiczna organiczna. T. 1. Majzner Józef, Malinowski S., Obłój Józef. Warszawa, PWN, 1957, 1124 s., il., 117 zł.) (польск.)

40545 К. Общая химическая технология. Том 2. Технология органических веществ. Каль (Technologia chemiczna ogólna. Cz. 2. Organiczna. Kahl Władysław. Kraków, PWN, 1957, 160 s., il., 132 zł.) (польск.)

40546 К. Гидрогенизация окиси углерода. Синтез углеводородов и спиртов. Ковальский (Uwodornianie tlenku węgla. Synteza węglowodorów i alkoholi. Kowalski Jerzy. Warszawa, PWN, 1957, 446 s., il., 70 zł.) (польск.)

40547 К. Формальдегид. Уокер Дж. Ф. Перев. с англ. М., Госхимиздат, 1957, 608 стр., илл., 22 р. 10 к.

40548 С. Пропиловый спирт технический. (Propylalkohol technický). Чехосл. стандарт 661210, 1957 (чешск.)

40549 С. Изобутиловый спирт технический. (Isobutylalkohol technický). Чехосл. стандарт 661216, 1957 (чешск.)

30550 С. Амилацетат технический. (Octan amylatý technický (amylacetát technický). Чехосл. стандарт 661615, 1957 (чешск.)

40551 С. Анилин технический. (Anilin technický). Чехосл. стандарт 658640, 1956 (чешск.)

40552 С. Формальдегид (реактив). (Formaldehyd). Чехосл. стандарт 686236, 1957 (чешск.)

40553 С. Бензол чистый, без тиофена (реактив). (Benzen čistý thiofenu prostý). Чехосл. стандарт 686051, 1957 (чешск.)

40554 С. Фенол кристаллический (реактив) (Fenol krystalický). Чехосл. стандарт 686221, 1957 (чешск.)

40555 П. Эмульсии органических соединений во фтористом водороде. Грабб (Organic-HF emulsions. Grubb Willard T., Jr) [General Electric Co.] Пат. США 2737499, 6.03.56

Эмульсии в безводн. HF жидких неполярных органич. в-в (ароматич., алифатич. и циклоалифатич. углеводороды и их галоидпроизводные), практически не растворимые в HF, образуются в присутствии 1—10% (предпочтительно 1—2%) эмульгатора (органич. соединения нормального или изостроения с 12—22 атомами C, в частности фенолы, а также к-ты, амины, нитрилы, кетоны, спирты, в том числе галоидсодержащие, эфиры и нитросоединения алифатич. ряда). Оптимальное соотношение (в вес. %) HF: эмульгатор: диспергируемое в-во 49—49,5:1—2:49—49,5. Р-р 0,2 ч.  $n-C_{18}H_{37}OH$  в 8,8 ч.  $C_6H_6$  взрывают с 25 ч. безводн. HF. Через 15 мин. верхний слой (суспензия HF в  $C_6H_6$ ) отделяют; нижний слой представляет собой устойчивую эмульсию  $C_6H_6$  в HF. Полученные эмульсии употребляют при фторировании

ний органич. в-в и в каталитич. р-циях, где HF является катализатором (алкилирование, изомеризация и полимеризация углеводородов). Л. Герман

**40556 П. Производство длинноцепных насыщенных алифатических углеводородов.** Уайлди (Manufacture of long chain saturated aliphatic hydrocarbons. Wildi Bernard S.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2757217, 31.07.56

Термическим декарбосилированием перекисей алилов ф-лы  $RC(=O)OOC(=O)R$  (I) (напр. перекисей *n*-, *изо*-, вторичного и третичного бутироила, капроила или лауроила), где R — алифатич. насыщ. нормальный или разветвленный углеводородный радикал с числом атомов C  $\geq 2$  (лучше  $\geq 10$  и  $< 30$ ), при т-ре разложения I (30—100° в зависимости от строения I) в среде дифенилметана (II) получают углеводороды ф-лы RR, немного углеводородов ф-лы RH и 1,1,2,2-тетрафенилэтана. II, позволяющий регулировать скорость процесса, берут в кол-ве, превышающем кол-во вводимого в р-цию I. Р-рителями служат также II с заместителями в одном или двух бензольных ядрах; заместители могут быть алкилы с 1—6 атомами C, группы NO<sub>2</sub> или Cl. Р-р 30 ч.  $[CH_3(CH_2)_{10}CO_2]_2O_2$  в 400 ч. II постепенно нагревают до 75° и выдерживают при этой т-ре 8 час. Выделяют 18 ч. докозана (выход 77%), 12 ч. ундекана (выход 12%) и 1 ч. 1,1,2,2-тетрафенилэтана. И. Шалавина

**40557 П. Получение продуктов присоединения мочевины.** Вата, Камой, Токухиса, Амакаса [Токухиса Хириси, Амакаса Масатака]. Японск. пат. 7728, 24.10.55

При выделении продуктов присоединения алифатич. углеводородов к мочеvine из углеводородных смесей прибавление 1—2% NH<sub>3</sub> при обычном или повышенном давлении, вызывает повышение выходов. Приведены результаты разделения смесей из *n*-гексдекана и изоктана, *n*-гексдекана и C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>, *n*-гептана и C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>, *n*-гептана и эфира и обработки мочевиной и NH<sub>3</sub> различных светлых нефтяных фракций. С. Петрова

**40558 П. Растворитель для ацетилена.** Лоренц (Lösungsmittel für Acetylen. Lorenz Lothar) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 965657, 13.06.57

Тиофан-1-оксид (тетрамеленсульфоксид) (I) применяют в качестве нового р-рителя для C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. I термически устойчив, имеет высокую т-ру кипения (238°), смешивается с водой и ароматич. углеводородами, напр. с C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub> и их производными; при 20° и нормальном давлении 1 объемн. ч. I растворяет 31 объемн. ч. C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. I относительно инертен и по сравнению с другими р-рителями C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, напр. с ацетоном, дает меньше побочных р-ций. Р-р C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> в I применяют для дальнейшего хим. превращения C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. Я. Данюшевский

**40559 П. Получение ненасыщенных углеводородов из спиртов.** Вольф, Мехлинг, Моргнер (Verfahren zur Herstellung ungesättigter Kohlenwasserstoffe aus Alkoholen. Wolf Friedrich, Mechling Max, Morgner Manfred) [VEB Farbfabrik Wolfen]. Пат. ГДР 13209, 3.05.57

Одноатомные или многоатомные алифатич. или алициклич. спирты пропускают при повышенной т-ре в смеси с парами воды или инертным газом над катализатором (K) — силикагелем, осажденным H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> и в случае надобности дополнительно обработанным H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. В сосуд с мешалкой помещают 10 л 20%-ной H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, охлаждают до -4° и приливают при перемешивании р-р Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> (d 1,18; т-ра 2°) до pH 4,5. Гель измелывают, промывают обессоленной водой и сушат при 450°. Через реактор, наполненный вышеуказанным K, пропускают при 340° циклогексанол с объем-

ной скоростью 1. После прохождения слоя в 20 см выход циклогексена 92% (теор.); он растет при удлинении слоя K. Аналогично C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH дает при 350° C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> выход 21%. K получают, как указано выше, но не промывают водой, а выдерживают 48 час. в 5%-ной H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> и сушат при 450°. С различными спиртами при слое K 50 см получены следующие выходы олефинов (указаны исходное в-во, т-ра р-ции, объемная скорость, олефин и выход) *изо*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH, 350°, 1,2, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 46%; *изо*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH, 360°, 1,1, *изо*-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>, 55%; *изо*-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>OH, 360°, 1,0, *изо*-C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>, 99%; тетрагидрофуран в присутствии воды, 310°, 1,0, бутадиев, 10%. Н. Дабагов

**40560 П. Расщепление полимеров до ненасыщенных углеводородов.** Харер, Роттер (Verfahren zur Spaltung von Polymeren von ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Haarer Erich, Rötter Erwin) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 1002752, 25.07.57

Расщепление низших полимеров до соответствующих ненасыщ. углеводородов без дальнейшего расщепления и изомеризации проводят при повышенной т-ре в присутствии природных или искусств. силикатов, содержащих соединения тяжелых металлов 1 побочной или VIII группы периодической системы (напр., окислы или соли Cu или Ni). 1000 г каолина пропитывают водн. р-ром 50 г CuCl<sub>2</sub>, высушивают и прокалывают при 500°. Диизобутилен (I), предварительно нагретый до 330°, пропускают над полученным катализатором (K) при 365° со скоростью 2,5 объема I на 1 объем K в 1 час. Нерасщепленный I конденсируют и возвращают. При 87%-ной конверсии I получают 99,5%-ный изобутилен (II). При конверсии 78% получают чистый II. При работе с K, не содержащим CuCl<sub>2</sub>, конверсия достигает 87—90% при чистоте II 90—92%. Через 210 г K с размером зерен 4—6 мм, полученного пропиткой 1000 г отбелной земли 130 мл 60%-ного р-ра Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, высушиванием при 120° и прокаливанием (4 часа, 500°), пропускают при 380° смесь I и триизобутилена, предварительно нагретую до 350°, при скорости 2 объема смеси на 1 объем K в 1 час. Из реакционных газов получают 90—100 г/час нерасщепленной смеси. Неконденсирующийся при 40° газ представляет собой 99,4%-ный II. Конверсия 81%. Над K, приготовленным аналогично из 1000 г отдельной земли и 110 г NiCl<sub>2</sub> (содержание Ni 4,7%), конверсия триизобутилена 78%, чистота II 99,6%.

К. Склобовский

**40561 П. Получение новых метиленовых соединений лития и магния.** Циглер, Нагель, Патейгер (Verfahren zur Herstellung von neuen Methylenverbindungen des Lithiums und Magnesiums. Ziegler Karl, Nagel Konrad, Patheiger Manfred). Пат. ФРГ 958477, 21.02.57

Нагреванием LiCH<sub>3</sub> (I) при 200—240° и Mg(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (II) при 220—260° в отсутствие воздуха получают соответственно Li<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> (III) и MgCH<sub>2</sub> (IV) с отщеплением CH<sub>4</sub>. Расщепление облегчается при применении вакуума; особенно выгодно вести расщепление в инертных р-рителях (высококипящее дизельное масло) или разбавителях (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>, циклогексан, декалин), но последние требуют нагревания под давлением. III и IV — желтые или коричневатые кристаллич. в-ва, нерастворимые в простых эфирах и углеводородах, самовозгорающиеся на воздухе, отщепляющие при действии 1 г-эка соединения, содержащего активный H-атом, 0,5 моля CH<sub>4</sub>. 12 г порошкообразного I (получен из Li и CH<sub>3</sub>Cl), содержащего 4,45% LiCl, засыпают в колбу в атмосфере Ag и нагревают ~ 8 час. при 240° и перемешивании до прекращения выделения CH<sub>4</sub> (5,7 л; 97,7% теор.). Продукт содержит 6,7% LiCl: при разложении пробы водой дает 46% Li (определено в виде LiOH). Для



чистого III вычислено 49,9% Li; для III, содержащего 6,7% LiCl, 46,3%. К 250 мл дизельного масла, полученного по Фишеру — Троншу, с т. кип. 250—255°, освобожденного от олефинов и гидроксилсодержащих соединений, прибавляют в атмосфере чистого Ag 34 г чистого II и кипятят в колбе с обратным холодильником 11 час. до прекращения отщепления  $\text{CH}_4$  (13,9 л; 99,2% теор.). II постепенно окрашивается в красно-коричневый цвет. Полученный в суспензии IV измельчают в заполненной  $\text{N}_2$  шаровой мельнице. Для анализа IV отделяют на центрифуге в атмосфере  $\text{N}_2$ , многократно промывают  $\text{C}_6\text{H}_{14}$  и сушат; полученный оранжево-коричневый порошок содержит 63,1% Mg и при разложении водой дает вычисленное кол-во  $\text{CH}_4$ . III и особенно IV (лучше в виде суспензии в углеводородах) являются активными катализаторами полимеризации этилена при 100—200 ат и 150—200°.

В. Оноприенко

**40562 П. Получение фторуглеродов. Пассино, Титерс, Мантелл** (Verfahren zur Herstellung von Fluorkohlenstoffen. Passino Herbert J., Teeters Wilber O., Mantell Russell M.) [The M. W. Kellogg Co.]. Пат. ФРГ 956039, 10.01.57

Углерод вводят в р-цию с  $\text{F}_2$  (0,06—65 л  $\text{F}_2$  при 15,6° и 760 мм рт. ст. на 1 кг С) в присутствии другого галогена (1—0,01 ч. на 1 ч.  $\text{F}_2$ ) и инертного газа, напр. He,  $\text{N}_2$ , Ne,  $\text{CF}_4$  и т. д. (1—1000 л, предпочтительно 10—100 л на 1 л  $\text{F}_2$ ), при 150—600° (в присутствии  $\text{Cl}_2$  370—540°,  $\text{Br}_2$  480—650°) и давл. 1—8 ат, предпочтительно 1,35—2,75 ат. Можно применять соединения галогенов, напр.  $\text{ClF}_3$ . Целесообразно проведение р-ции в кипящем слое, причем через тонкоизмельченный С (диам. частиц 5—250 м, предпочтительно 10—100 м) продувают смесь исходных в-в и инертного газа со скоростью 0,03—15 м/сек (0,3—0,75 м/сек). Существенно отсутствие Н-содержащих примесей. Напр., из 50 г древесного угля с величиной зерен 147—333 м при скорости  $\text{ClF}_3$  42,5 мл/мин и  $\text{N}_2$  567 мл/мин при 413° получают (в г):  $\text{CF}_4$  0,56,  $\text{CF}_3\text{Cl}$  7,25,  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  0,50,  $\text{C}_2\text{F}_6$  0,66,  $\text{C}_2\text{F}_5\text{Cl}$  1,7,  $\text{C}_2\text{F}_4\text{Cl}_2$  1,31,  $\text{C}_3\text{F}_8$  1,04,  $\text{C}_3\text{F}_7\text{Cl}$  1,37,  $\text{C}_4\text{F}_{10}$  1,13, соединений, содержащих  $\geq 5$  атомов С, 8. При 455° и тех же прочих параметрах получают (в г):  $\text{CF}_4$  1,44,  $\text{CF}_3\text{Cl}$  0,57,  $\text{C}_2\text{F}_6$  2,22,  $\text{C}_2\text{F}_5\text{Cl}$  0,23,  $\text{C}_3\text{F}_8$  3,0,  $\text{C}_4\text{F}_{10}$  1,38, соединений, содержащих  $\geq 5$  атомов С 7,0. Из 50 г С (246—333 м) при скорости  $\text{F}_2$  283 мл/мин,  $\text{Br}_2$  141 мл/мин и  $\text{N}_2$  567 мл/мин при 538° получают 74%  $\text{CF}_3\text{Br}$  и 10%  $\text{C}_2\text{F}_5\text{Br}$ . В присутствии  $\text{Cl}_2$  или  $\text{J}_2$  получают только  $\text{CF}_4$ . Приведены описание и схема аппаратуры. Б. Дяткин

**40563 П. Получение 2-галогид-1,1,3,3-тетраалкоксипропанов. Кобаяси** [Мигубиси касэй когё кабусики кайся]. Японск. пат. 2169, 26.03.56

$\beta$ -Галогидвиниловые эфиры вводят в р-цию с эфиром ортомуравьиной к-ты при 100—120° в присутствии  $\text{BF}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{HF}$ , безводн.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . К 44,4 г  $\text{HC}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  добавляют 0,1%  $\text{BF}_3$ -эфирата и при нагревании до 35—40° и перемешивании прибавляют по каплям 15,1 г  $\text{BrCH}=\text{CHOC}_2\text{H}_5$  (I); перемешивают 10 час. при 110—120°, оставляют на 16 час., прибавляют 4 г безводн.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , перемешивают ~ 4 часа, фильтруют и перегоняют. Получают 24 г  $\text{CHBr}[\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2]_2$ , т. кип. 113—115°/4 мм. К 44,4 г  $\text{HC}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  добавляют 0,12 г безводн.  $\text{FeCl}_3$ , при нагревании до 35° и перемешивании прибавляют 10,6 г  $\text{ClCH}=\text{CHOC}_2\text{H}_5$ , нагревают 10 час. при 100—120°, выделяют 20,9 г  $\text{CHCl}[\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2]_2$ , т. кип. 101—103°/5 мм. К 32 г  $\text{HC}(\text{OCH}_3)_3$  и 0,1%  $\text{BF}_3$ -эфирата прибавляют I, получают 21 г  $\text{CHBr}[\text{CH}(\text{OCH}_3)_2]_2$ , т. кип. 84—85°/3 мм. Из 32 г  $\text{HC}(\text{OCH}_3)_3$  в присутствии 0,2%  $\text{SnCl}_4$  (р-р в  $\text{CHCl}_3$ ) и I получают 14 г  $\text{CH}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{CHCHBrCH}(\text{OCH}_3)_2$ , т. кип. 92—93°/3 мм. 2-галогид-1,1,3,3-тетраалкоксипропаны являются полупродуктами. В. Каратаев

**40564 П. Концентрирование пропаргильового спирта. Ока, Икэда, Аоги** [Тоё район кабусики кайся]. Японск. пат. 5769, 18.08.55

Пропаргильовый спирт (I) выделяют из водн. р-ра, полученного при синтезе I из  $\text{C}_2\text{H}_2$  и  $\text{CH}_2\text{O}$ , добавленным к водн. р-ру I  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$  (II) или  $\text{CH}_3\text{COOC}_4\text{H}_9$  (III) и перегонкой азеотропной смеси, состоящей из I, II (или III) и воды. I накапливается в кубе перегонного аппарата; содержание I в отгоняющемся азеотропе 4,7 г на 100 мл (в случае применения II) или 9,9 г на 100 мл (при применении III). К 300 ч. 33%-ного водн. р-ра I добавляют 500 ч. III и отгоняют азеотроп II, III и воды при т-ре ~ 90°; в кубе колонны получают 98,1%-ный I, выход 99,5%, после очистки вакуум-перегонкой  $d_{20}^{20}$  0,951,  $n_D^{20}$  1,4303. К 200 ч. 43%-ного водн. I добавляют 180 ч. II и отгоняют азеотроп I, II и воды при 92—93°; в остатке получают 97,9%-ный I, выход 98,4%. В. Каратаев

**40565 П. Очистка бутандиола-1,4. Шнелль, Ринке** (Verfahren zur Herstellung von reinem 1,4-Butandiol. Schnell Hermann, Rinke Heinrich) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 959366, 7.03.57

Технический бутандиол-1,4 (I), получаемый из бутандиола-1,4, очищают от ненасыщ. в-в, трудно отделяемых перегонкой, придающих I флуоресценцию (особенно в УФ-лучах) и снижающих т-ру затвердевания, вымораживанием в присутствии суспендирующих жидкостей (толуол (II), ксилол или их смеси), отделением затвердевшего I и его перегонкой. В котле из нержавеющей стали емк. 250 л, снабженном змеевиком для охлаждения и пропеллерной мешалкой, охлаждают до 0° 120 л II и быстро вносят при перемешивании 60 кг технич. I. Мелкокристаллич. I тотчас же выпускают через нижний спуск в охлаждаемую центрифугу, давая вытечь лишь небольшому кол-ву II. Остаток II используют повторно. При помощи 120 л II перерабатывают 250 кг технич. I, получая 194 кг (78%) кристаллизата, вакуумной перегонкой которого выделяют 175 кг чистого I с т. затв. 19,85—19,95°.

В. Оноприенко

**40566 П. Получение бесцветного бутен-2-диола-1,4, свободного от бутиндиола. Фридрих** (Verfahren zur Herstellung von farblosem, butindiolefreiem Buten-(2)-diol-(1,4). Friederich Herbert) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 1002322, 18.07.57

Технический бутен-2-диол-1,4 (I), получаемый гидрированием продукта конденсации  $\text{C}_2\text{H}_2$  с  $\text{CH}_2\text{O}$ , содержит примеси, в основном бутин-2-диол-1,4 (II), окрашивающие I и затрудняющие использование I. Чистый I получают дополнительным гидрированием водн. р-ра технич. I при 5—40°, давл. 5—500 ат в присутствии катализаторов (K) тяжелых металлов I, II, и VIII групп периодической системы в кол-ве 0,1—30%. К смеси 154 ч. I, 8 ч. II, 8 ч. бутандиола-1,4 (III) и 340 ч. воды прибавляют 34 ч. K (16% Ni, 5% Cu и 0,8% Mn на силикагеле) и гидрируют 45 мин. во вращающемся автоклаве при т-ре ~ 20° и 200 ат. Р-р отфильтровывают, воду удаляют в вакууме. Получают 166 ч. прозрачного I, содержащего 10 ч. III. При гидрировании 510 ч. такого же водн. р-ра I (15 мин. при 200 ат) в присутствии 1 ч. скелетного Ni получают 167 ч. бесцветного I, содержащего 17 ч. III и свободного от II. При применении K состава 20% Cu, 1% Sn на  $\text{SiO}_2$ -геле в кол-ве 0,1% от веса водн. р-ра технич. I (1 час, 200 ат) получают 161 ч. чистого I, содержащего 20 ч. III. К. Склобовский

**40567 П. Получение диацетиленгликолей. Фридрих, Лайб** (Verfahren zur Herstellung von Diacetylenglykolen. Friederich Herbert, Laib Heinrich) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 958472, 21.02.57

Диэтиленгликоли (I) получают с очень хорошими выходами обработкой моноалкинолов (II), содержащих свободный метиновый атом Н, кислородом или газами, содержащими  $O_2$ , преимущественно в водн. р-рах под давлением с применением  $Cu_2Cl_2$  (III) и четвертичных солей элементов V группы периодической системы (катализаторы). Применяемые соли могут содержать одинаковые или различные алифатич., ароматич., циклоалифатич., гетероциклич. или ароматич. остатки. Наиболее пригодны галогениды, напр.  $(CH_3)_4NCl$ , диметилпирролидинийхлорид,  $(C_6H_5)_3(CH_3)PCl$ ,  $(CH_3)_4NBr$ ,  $(C_2H_5)_4AsCl$ ,  $(CH_3)_4SbI$ . II, напр. пропаргиловый спирт, бутин-1-ол-3 или 3-метилбутин-1-ол-3, применяют в водн. р-ре, но можно добавлять водорастворимые органич. р-рители ( $CH_3OH$  или ацетон). Целесообразно применять соотношения III к II от 1:1 до 1:7 (лучше 1:4). Оптимальное отношение кол-в прибавляемых четвертичных солей и III составляет 1:1. В зависимости от рода II работают при обычной или повышенной т-ре, напр. 25—70°. Особенно целесообразной оказалась работа под давлением от 1 до 30 ат и выше при применении воздуха в качестве окислителя. Можно проводить р-цию непрерывно или, напр., пропуская несколько часов  $O_2$  или воздух, снизу через реакционную камеру, наполненную жидким катализатором и алкинолом. При непрерывной работе целесообразно время от времени или непрерывно удалять загрязнения адсорбентом, напр. активным углем, из р-ра катализатора, освобожденного от продукта р-ции. Если продуктами р-ции окисления являются I, плохо растворимые или не растворимые в воде, то их можно отделить от реакционной смеси (также непрерывно в течение р-ции) фильтрацией, центрифугированием или экстракцией. Растворимые в воде конечные продукты могут быть извлечены р-рителями, напр. эфиром. Полученные I могут применяться в качестве проптанов и полупродуктов для получения пластич. масс и пластификаторов. 230 ч. 3-метилпентин-1-ола-3, 100 ч.  $(C_2H_5)_4NCl$ , 55 ч. III и 900 ч. воды помещают в стальной автоклав с мешалкой, нагревают воздух до 20 ат и нагревают при 40°. Через 6 час. давление снижается до 18 ат. Давление спускают и вновь нагревают воздух до 20 ат. Через 20 час. реакционную смесь фильтруют и промывают водой 3,8-диметилдекадин-4,6-диола-3,8. После перекристаллизации из петр. эфира, т. пл. 89°, выход 91%. Аналогично из 230 ч. 3-метилпентин-1-ола-3, 100 ч.  $(C_6H_5)_3(CH_3)PCl$ , 55 ч. III и 1000 ч. воды получают 52 ч. неочищ. 3,8-диметилдекадин-4,6-диола-3,8, т. пл. 83—86°, выход 75%.

Л. Антик

**40568 П. Обработка смесей многоатомных спиртов с их моновиниловыми эфирами. Фербер** (Verfahren zum Aufarbeiten von aus Monovinyläthern mehrwertiger Alkohole und den mehrwertigen Alkoholen selbst bestehenden Gemischen. Faerber Gerhard) [Deutsche Solvay-Werke G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 1000804, 19.09.57

Смеси многоатомных спиртов (с OH-группами в 1,2-, 1,3- или более удаленных положениях) с их моновиниловыми эфирами (I), получаемые при обработке указанных спиртов  $C_2H_2$  в присутствии щел. катализаторов, не поддающиеся разделению фракционированием из-за образования азеотропных смесей, разделяют перегонкой с водой или с водяным паром; при этом I перегоняются в виде азеотропов с водой, а спирты остаются в кубе. Для предотвращения разложения и перегруппировки I в циклич. ацетали к смеси добавляют немного основания, напр. едкой щелочи, предпочтительно в кол-ве 0,1—0,5%. Перегнанные I экстрагируют р-рителем. Процесс может быть периодич. или непрерывным и применим, в частности, к эфирам этилен-, пропилен-, триметилен-, тетрамети-

лен- и диэтиленгликолей. 547 ч. азеотропной смеси этиленгликольмоновинилового эфира (II) с этиленгликолем (13%) смешивают с 1094 ч. воды, содержащей ~2 ч. NaOH и перегоняют в приемник, содержащий 1 ч. NaOH. При 98°/760 мм отгоняют 1200 ч. азеотропа из 35% II и 65% воды. Остаток состоит из этиленгликоля. Дистиллят экстрагируют трижды в совокупности равным кол-вом эфира, предварительно разб. ~5 ч.  $N(C_2H_5)_3$ . После сушки над  $Na_2SO_4$  отгоняют эфир, остаток обрабатывают 0,1—0,5% NaOH и перегоняют в вакууме. После небольшого головного погона перегоняется чистый II, т. кип. 54°/16 мм, 143°/760 мм,  $n_D^{20}$  1,4356; выход 85% от содержания II в исходной смеси. Описано также выделение моновиниловых эфиров триметиленгликоля, т. кип. 77,5°/25 мм,  $n_D^{20}$  1,4388, тетраметиленгликоля, т. кип. 85,5°/13 мм,  $n_D^{20}$  1,4454, пропиленгликоля, т. кип. 49°/16 мм,  $n_D^{20}$  1,4322, и диэтиленгликоля из их смесей с соответствующими спиртами.

Я. Кантор

**40569 П. Получение алифатических простых эфиров. Кронентал** (Process for the preparation of aliphatic ethers. Kronenthal Richard Leonard) [Colgate-Palmolive Co.]. Пат. США 2760926, 28.08.56

Электролизом солей алифатич. карбоновых к-т, имеющих >1 атома С, в безводн. условиях в присутствии избытка низших одноатомных или двухатомных спиртов ( $CH_3OH$ ,  $C_2H_5OH$ ,  $HOCH_2CH_2OH$ ) и устойчивых, проводящих ток неорганич. солей (хлоридов, сульфатов или персульфатов Na или K), применяющихся в виде суспензии или насыщ. р-ра в спирте, получают алифатич. простые эфиры, содержащие на 1 атом С меньше, чем сумма атомов С в исходных к-те и спирте. Используемые для электролиза соли должны быть хотя бы немного растворимы в спирте; может быть проведен электролиз  $C_2H_5COONa$ ,  $C_7H_{15}COOK$ ,  $C_{11}H_{23}COONa$ ,  $C_{13}H_{27}COONa$ ,  $C_{17}H_{35}COOK$ , олеата K,  $C_{12}H_{25}COOK$ ,  $C_{14}H_{29}COOK$  и  $C_{16}H_{33}COOK$ . Применяемая плотность тока 40 а на 1  $dm^2$  поверхности анода, изготовляемого из графита; катод делают из Pt, нержавеющей стали, угля, Cu, Ag, Ni. Постоянный ток силой 3,5 а и напряжением 90 в пропускают 6,5 часа через перемешиваемый кипящий р-р 16 г  $C_{11}H_{23}COOK$  и 2 г KCl в 200 мл  $CH_3OH$ . Анодом служит графитовый цилиндр с поверхностью 0,1  $dm^2$ , катодом — спираль из Pt-волоки. Смесью выливают в 600 мл воды и экстрагируют эфиром. Экстракт моют водой и сушат  $MgSO_4$ . Перегонка дает 12 г продукта, т. кип. 40—85°/0,25 мм, который фракционируют и получают 1,75 г ундецена-1, 6,75 г 1-метоксиундекана и 2,25 г  $C_{11}H_{23}COOCH_3$ . Электролизом р-ра 16 г  $C_{11}H_{23}COOK$  и 4 г KCl в 190 мл  $HOCH_2CH_2OH$  (3,5 а, 110 в, 6,5 часа) при 70—100° и указанной ранее обработкой получают 5 г 2-ундецилоксиэтанола, т. кип. 90—115°/0,25 мм; подкислением водн. р-ра выделяют 6,8 г  $C_{11}H_{23}COOH$ . И. Шалавина

**40570 П. Получение метилала, свободного от метанола. Харер, Рухль** (Verfahren zur Gewinnung von methanolfreiem Methylal. Haarer Erich, Ruhl Karl) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 1002305, 18.07.57

В метилале (I), полученном из  $CH_2O$  и  $CH_3OH$  (II), всегда присутствует II, который не может быть полностью удален перегонкой, так как он образует с I азеотропную смесь. Смесью I с II, содержащую 5,4% II, гидроксильн. число (ГЧ) 94, разгоняют на колонне (длина 1,5 м, диам. 4,5 см) при флегмовом числе 3. В головку колонны подают распыленную воду — на 1 объемн. ч. дистиллята 1 объемн. ч. воды. Получают I, свободный от II с влажностью 1,4 об.%. При изменении отношения вода:дистиллат от 1:2 до 2:1 также получают чистый I, ГЧ 0. При подаче воды в нижнюю треть колонны (отношение вода:дистиллат 1:2) получают I с 0,5% воды, ГЧ 0. I, содержащий



20,1 вес. % II (ГЧ 350), при перегонке в тех же условиях (воду подают в нижнюю треть насадочной колонны, соотношение вода: дистиллат 1:1), дает I, свободный от II (ГЧ 0) и содержащий 0,5% воды.

К. Склобовский

**40571 П. Получение ацеталей из многоатомных спиртов.** Ито [Дзайдан ходзин ногуту кэнкюсё]. Японск. пат. 3921, 9.06.55

Эритрит, маннит (I), пентаэритрит, сорбит и другие многоатомные спирты вводят в р-цию с альдегидами в присутствии катионообменных смол (КС) при  $t < 100^\circ$  без удаления воды. Получают ацетали, не требующие очистки; р-ция может идти избирательно с образованием моноацеталей, что дает возможность получать чистые эфиры моноацеталей при р-ции моноацеталей с органич. к-тами. К 54,4 г пентаэритрита добавляют 34,4 г 35%-ного формалина (II) и 10 г КС, обработанной 2%-ной HCl и промытой водой; перемешивают смесь 6 час. при  $95^\circ$  без удаления воды; после охлаждения отфильтровывают КС и выделяют 53 г пентаэритритформалина. В тех же условиях из 25 г I, 50 г II и 10 г КС получают 58 г маннитмоноформалина. При р-ции 50 г I, 50 г II в присутствии 10 г КС получают 65 г маннитдиформалина. В. Каратаев

**40572 П. Получение диглицидных эфиров из диолов.** Мейер, Демлер (Verfahren zur Herstellung von Diglycidäthern aus Diolen. Meyer Ferdinand, Demmler Kurt) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 960185, 21.03.57

При получении диглицидных эфиров (I) из 2-атомных дивервичных спиртов (II), напр.  $\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$  (III),  $\text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{OH}$  или  $(\text{HOCH}_2)_2\text{CHCl}$ , и эпихлоргидрина (IV) в присутствии кислых катализаторов ( $\text{AlCl}_3$ , эфират  $\text{BF}_3$ , свободные к-ты, напр.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) для повышения выхода процесс ведут в 2 стадии: в 1-й из них 1 моль II нагревают при  $50-110^\circ$  с 0,5-1 моль (0,75 моля) IV, затем отгоняют непревращенный II, на 2-й стадии вводят еще 0,3-0,7 моля (предпочтительно 0,45 моля) IV и нагревают до той же т-ры. Получают смесь, содержащую ~ 70% ди-(хлоргидринового)-эфира II и ~ 30% высших хлоргидриновых эфиров. Ди-(хлоргидриновый)-эфир отгоняют и перерабатывают в I с помощью реагентов, отщепляющих HCl. 620 ч. III с 694 ч. IV в присутствии  $\text{BF}_3$  нагревают до  $60^\circ$ , затем отгоняют 241 ч. неизменного III, добавляют еще 420 ч. IV и вновь нагревают до  $60^\circ$ . Разбавляют смесь толуолом и обрабатывают ее 2 часа при т-ре от  $-5$  до  $0^\circ$  теоретич. кол-вом 45%-ного NaOH, отделяют от водн. слоя органич. фазу, отгоняют толуол и перегонкой выделяют 66 ч. моноглицидного эфира III, т. кип.  $80-84^\circ/0,1$  мм и 470 ч. диглицидного эфира III, т. кип.  $110^\circ/0,1$  мм. А. Артемьев

**40573 П. Оксосинтез. Нива, Кикути, Камимура, Онисеи** [Мицубиси касэй когё кабусики кайся]. Японск. пат. 6273, 7.09.55

При оксосинтезе в качестве катализаторов применяют Со-органич. соединения (I), однако р-ция начинается только после того, как I прореагирует с СО и образуется достаточное кол-во Со-карбонила (II). Повышение т-ры, применяемое для сокращения индукционного периода р-ции, увеличивает выход побочных продуктов. Предлагается использование в этой р-ции Со-солей монокарбонных к-т в присутствии гидродиекобальткарбонила (III) или комплексных солей II со спиртами. В этом случае при р-ции почти мгновенно образуется II и поэтому р-ция начинается очень быстро. Р-цию с олефинами осуществляют под давлением СО и  $\text{H}_2$  в присутствии III или спиртов и разб. ( $1 \cdot 10^{-4}$ ) р-ров Со-солей жирных или ароматич. монокарбонных к-т в олефине; кол-во катализатора в виде Со-солей составляет 0,3-3 г/л к общему кол-ву олефина. В качестве спиртов лучшие результа-

ты дают комплексные соли высших спиртов и II, кол-во спиртов должно составлять 50-200 мг/л, считая на Со, по отношению к олефину. Присутствие III в спиртов в реакционной смеси ускоряет образование II. К 55 мл диизобутилена (IV) добавляют Со-пальмитат (содержание Со 0,2 г/л), вводят СО и  $\text{H}_2$  (1:1 по объему), проводят р-цию в автоклаве при 200 ат 160°; р-ция начинается сразу; через 1 час выделяют 16% IV и изоктана, 61% моноилового спирта (V) и моноилового альдегида и 23% высококипящих в-в. В отсутствие III р-ция начинается через 30 мин. К 55 мл IV прибавляют валериановокислый Со (0,8 г/л Со) и комплексную соль V с II (0,2 г/л Со), проводят р-цию с СО и  $\text{H}_2$  при 200 ат и 160°, через 1 час выделяют 14% IV и изоктана, 66% V и моноилового альдегида, а также 20% высококипящих продуктов.

В. Каратаев

**40574 П. Деметаллизация газа, содержащего карбонил металла.** Картер, Гунни (Demetallizing a metal carbonyl-containing gas. Carter Charles E., Gwynn Bernard H.) [Gulf Research & Development Co.]. Пат. США 2728792, 27.12.55

В процессе гидроформилирования под давлением выходящий из реакционной зоны остаточный газ (ОГ), содержащий альдегид, загрязнен карбонилем металла (КМ). После отделения продукта синтеза ОГ возвращается в цикл. Предложено ОГ перед возвратом в цикл направлять в камеру деметаллизации, куда подается нагретый свежий синтез-газ в таком кол-ве и с такой т-рой, чтобы т-ра в камере превышала т-ру разложения КМ. В камере происходит разложение КМ с выделением металла, после чего смесь ОГ и свежего синтез-газа поступает в реакционную зону. Приведена схема процесса. Н. Кельцев

**40575 П. Выделение альдегида из отработанного спирта в процессе производства поливинилового спирта и регенерация спирта для повторного пуска в цикл.** Мацумото [Курасики район кабусики кайся]. Японск. пат. 4772, 3.08.54

Отработанный спирт, полученный при омылении спирт. р-ра поливинилацетата, пропускают через ионообменную смолу в Н-форме, превращая альдегид, содержащийся в спирте, в ацеталь. Последний разлагают на альдегид и спирт. Альдегид отделяют перегонкой. Спирт, содержащий небольшое кол-во альдегида, пропускают через ионообменную смолу, после чего его повторно пускают в цикл. Приведено описание установки. Э. Тукачинская

**40576 П. Получение пропаргильного альдегида.** Паседах, Зефельдер (Verfahren zur Herstellung von Propargylaldehyd. Pasedach Heinrich, Seefelder Matthias) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 958919, 28.02.57

Пропаргильный спирт (I) окисляют  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ , целесообразно в водн. среде при  $20-60^\circ$ , добавляя окислитель по мере его потребления и быстро удаляя образующийся пропаргильный альдегид (II) с потоком воздуха или  $\text{N}_2$ , пропускаемого затем через ловушку глубокого охлаждения или поглощающий сосуд, или удаляя II экстракцией р-рителем ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  или петр. эф.). В колбе с мешалкой нагревают до  $60^\circ$  р-р 112 ч. I и 1000 ч. 20%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и в течение 6 час. вводят через распылитель одновременно р-р 200 ч.  $\text{CrO}_3$  в 1000 ч. 10%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и сильный ток воздуха. Унесенный I конденсируют в холодильнике и возвращают в колбу, а II поглощают р-ром 125 ч. ( $\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$  в 200 ч.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Перегонкой получают ~ 10 ч. I (головная фракция) и при  $120-125^\circ/0,4$  мм рт. ст. 136 ч. аддукта ( $\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$  с II, выход II 63%. В случае применения охлаждаемой ловушки получают свободный II. К 112 ч. I, 800 ч. воды и 300 ч. конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  приливают при перемешивании в течение 6 час. при  $20^\circ$

считая  
е III  
ание II.  
пмтат  
1:1 по  
200 ат  
деляют  
(V) и  
их в-в  
0 мин.  
(0,8 г/л)  
оводят  
с выде-  
альде-

содержит 200 ч.  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ , 300 ч. конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 650 ч. воды одновременно пропускают через смесь 3000 ч.  $\text{C}_6\text{H}_6$ , сливают органич. слой и фракционируют его. Получают 43 ч. II и 22 ч. непрореагировавшего I. В реактор с мешалкой и обратным холодильником помещают 672 ч. I, 4200 ч. воды и 900 ч.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , реактор соединяют с вакуум-насосом через 3 ловушки глубокого охлаждения. Через холодильник пропускают воду с т-рой 2—6° и устанавливают остаточное давл. 25—30 мм рт. ст. За 3 часа вводят р-р 2100 ч.  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  в 4000 ч. воды и 3300 ч.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . I и вода конденсируются в холодильнике и стекают в реактор, а II отгоняется и собирается в ловушках. Получают 85—90%-ный II, выход 78%.

В. Оноприенко  
40577 П. Получение кристаллического 3,3,3-триметилолацетона. Гримме, Вёльнер (Verfahren zur Herstellung von kristallisiertem 3,3,3-Trimethylolacetone. Grimme Walter, Wöllner Johannes) [Rheinpreussen A.-G. für Bergbau und Chemie]. Пат. ФРГ 959643, 7.03.57

3,3,3-триметилолацетон (I) получают р-цией ацетона с  $\text{CH}_2\text{O}$ , взятых в мол. соотношении  $< 1:3$ , в водно-щел. среде при  $t\text{-ре} < 50^\circ$  (лучше  $< 20^\circ$ ) в присутствии 1000 мл воды на 1 моль ацетона. I имеет т. пл. 67—68°, не перегоняется без разложения и отличается высокой реакционной способностью, напр. легко гидрируется в метилпентаэритрит, т. пл. 149°; отщепляя воду и  $\text{CH}_2\text{O}$ , I легко превращается в 2-метилол-3-кетобутен-1,2, являющийся исходным в-вом для получения полимеров. При р-ции с  $\text{CH}_2\text{O}$  в кислой среде I превращается в 5-ацетил-5-оксиметил-м-диоксан, являющийся пластификатором и высококипящим р-рителем. Метилпентаэритрит при р-ции с  $\text{CH}_2\text{O}$  в присутствии к-т дает 5-(1,3-диоксан)-5-(4-метил-1,3-диоксан)-спиран, являющийся исходным в-вом для инсектофунгицидов. 58 г ацетона в 860 мл воды и 200 г 30%-ного  $\text{CH}_2\text{O}$  в присутствии 1 г  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  выдерживают 11 час. при 15°. Р-р нейтрализуют  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , освобождают ионообменными смолами от ионов  $\text{Ca}$  и  $\text{SO}_4$  и упаривают в вакууме при 60°. Внесением затравки выкристаллизовывают I. Перекристаллизацией из  $\text{iso-C}_5\text{H}_9\text{OH}$  получают чистый I, т. пл. 67—68°. Л. Антик

40578 П. Очистка уксусной кислоты непрерывной перегонкой. Герстнер, Виммер (Verfahren zur Reinigung von Essigsäure durch Destillation. Gerstner Ferdinand, Wimmer Josef) [Wacker-Chemie G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 959183, 28.02.57

Чистую  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (I), свободную от окисляющих примесей, получают с использованием одной ректификационной колонны, без применения окислителей. Для этого в верхнюю часть колонны с дефлегматором, работающей под остаточным давл. 200 мм рт. ст., вводят неочищ. I, а в середине колонны отбирают в виде паров чистую I. Низкокипящие примеси отходят через дефлегматор, а высококипящие собирают в кубе. Для чистоты получаемой I весьма существенно, чтобы т-ра в интервале между точками ввода неочищ. I и вывода чистой I равнялась т-ре кипения чистой I при рабочем давлении колонны. В середину верхней части колонны непрерывного действия, работающей при 200 мм рт. ст., вводят 2 л/час неочищ. I, содержащей 0,5% низкокипящих и 0,2% высококипящих примесей. Обогрев колонны и выпуск паров чистой I регулируют так, чтобы в месте отбора испарялось при 80° 1,7 л/час чистой I. Вверху колонны отбирают при 78° 0,2 л/час головного погона, а флегма составляет 0,75 л/час. Полученная I имеет т. заст. 16,5° и пригодна для пищевых, фармацевтич. и других целей.

Н. Дабагов

40579 П. Получение левулиновой кислоты. Редмон (Process for the production of levulinic acid.

Redmon Bryan C.) [National Distillers Products Corp.]. Пат. США 2738367, 13.03.56

Левулиновую к-ту (I) с повышенными выходами и лучшей устойчивостью к окрашиванию при хранении, а также с весьма незначительной примесью гуминовых в-в и других нерастворимых в-в, затрудняющих ее выделение и очистку, получают нагреванием при 30—100° (предпочтительно кипячением с обратным холодильником) водн. р-ра фурфуролового спирта (II), фруктозы (III), сахарозы (IV) или глюкозы (V) в присутствии 18—19% (от веса смеси) сильноокислой катионитной смолы, в частности Амберлита IR 120 (предпочтительно) или Амберлита IR 105, предварительно обработанных разб. к-той, напр.  $\text{HCl}$ , с последующим выделением I. Для р-ра II оптимальный период нагревания  $\sim 1$  час., тогда как для р-ра III он равен  $\sim 25$  час., для р-ра IV  $\sim 40$  час., а для р-ра V  $\sim 125$  час. 350 г Амберлита IR 120 (регенерированного после предыдущей операции обработкой 30%-ной водн.  $\text{HCl}$ ) и 1500 мл воды кипятят 15 мин. при непрерывном перемешивании, прибавляя по каплям 100 г II, затем нагревают, перемешивая, 45 мин. и после отделения смолы фильтрат концентрируют перегонкой, остаток перегоняют и получают 65 г I, т. кип. 127—130°/5—6 мм. Гуминовые в-ва не образуются, фильтрование происходит легко. Вес кубового остатка, растворимого в ацетоне,  $< 10$  г. Приведены примеры получения I из III, IV и V.

Я. Кантор  
40580 П. Получение смеси алифатических дикарбоновых кислот. Кёглер (Verfahren zur Herstellung von aliphatischen Dicarbonsäuregemischen durch Behandeln höhermolekularer aliphatischer Monocarbonsäuren mit Salpetersäure. Kögler Fritz) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 965398, 6.06.57

Высшие насыщ. алифатич. монокарбоновые к-ты, содержащие в молекуле  $\geq 4$  атомов C, медленно обрабатывают при  $t\text{-ре} \leq 75^\circ$  таким кол-вом 90%-ной  $\text{HNO}_3$  (I), чтобы в конце р-ции конц-ция I осталась  $\geq 85\%$ . Дикарбоновые к-ты (II) получают после удаления I и воды в вакууме или после удаления части I кристаллизацией при охлаждении. 100 ч. каприновой к-ты прибавляют при размешивании в течение 40 мин. при 40° к 4000 ч. 100%-ной I, затем перемешивают 3 часа при 40°. После отгонки в вакууме при 40—50° летучих частей и добавления воды ( $2 \times 20$  ч.) получают 106 ч. неочищ. смеси II. Перекристаллизацией из  $\sim 50\%$ -ной I получают 61 ч. II, из которой выделяют вначале более труднорастворимые высшие II (38 ч.) и затем менее труднорастворимые низшие II (23 ч.). Выпаренный маточный р-р после отделения II содержит 45 ч. оксикарбоновых к-т. Аналогично можно обработать и другие монокарбоновые к-ты, напр. смесь карбоновых к-т, получаемую окислением парафина.  $\text{Cr-Ni}$ -сталь, содержащая Ti, не корродируется в условиях р-ции.

Я. Данишевский  
40581 П. Получение дикарбоновых кислот. Небе, Бём (Nitric acid oxidation to dicarboxylic acids. Nebe Erich, Boehm Otto) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. США 2718172, 27.09.55

Маточные р-ры, получающиеся при окислении водн.  $\text{HNO}_3$  органич. соединений с цепью из 6 атомов C (гександиол-1,6, циклогексанол, циклогексанол, карполактамы, циклогексилламин), после концентрирования, охлаждения и отделения образовавшихся дикарбоновых к-т выпаривают досуха в вакууме при  $t\text{-ре} > 70^\circ$ , остаток нагревают при 100—200° до прекращения выделения окислов азота и затем перегоняют с паром (в вакууме) до прекращения отгонки дикарбоновых к-т.

С. Тайц  
40582 П. Получение галоидангидридов карбоновых кислот. Зоркин, Гмюндер (Verfahren zur Herstellung von Carbonsäurehalogeniden. Sorkin



Ernst, Gmünder John [Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken A.-G. (Gampel)]. Швейц. пат. 313549, 15.06.56

Ангидриды карбоновых к-т, напр.  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ , обрабатывают, возможно при нагревании, галогенидами щел. и щел.-зем. металлов:  $\text{NaCl}$  (I),  $\text{KCl}$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{CaBr}_2$  (II),  $\text{CaCl}_2$  (III),  $\text{MgCl}_2$  в присутствии галогенидов 3-валентных металлов ( $\text{BF}_3$  или  $\text{AlCl}_3$ ). Р-ция протекает, напр., при схеме  $\text{CaCl}_2 + 2(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} \rightarrow 2\text{CH}_3\text{COCl} + \text{Ca}(\text{OOCCH}_3)_2$ . 55 вес. ч. порошка I, высушенного при  $220^\circ$ , прибавляют в смесь из 500 объемн. ч.  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  и 17 объемн. ч. 45%-ного  $\text{BF}_3$ -эфира. Вначале смесь размешивают  $\sim 30$  мин. при  $20^\circ$ , затем нагревают при сильном размешивании до  $180-200^\circ$ , при этом через колонну, наполненную кольцами Рашига, отгоняется  $\text{CH}_3\text{COCl}$  (IV). Выход IV 80%, считая на III. Аналогично с 58 вес. ч. I или 100 вес. ч. II в присутствии 10 объемн. ч.  $\text{BF}_3$ -эфира получают IV с выходом 15 или 25%, считая на I или II. Из 55 вес. ч. III, 250 объемн. ч.  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  и 5 вес. ч.  $\text{AlCl}_3$  получают 35% IV, считая на III.

Я. Данюшевский

40583 П. Способ этерификации. Василеску (Veresterungsverfahren. Vasilescu Virgiliu). Пат. ГДР 13010, 1.04.57

Непрерывную этерификацию (Э) к-т спиртами или фенолами на кислой органич. ионообменной смоле (ИС) проводят в горизонтальной трубе при повышенной т-ре (ниже т-ры разложения ИС). Труба в верхних точках имеет несколько отводов для отсоса паров образующейся воды и разделена перегородками, так что подвергаемая Э смесь проходит то сверху вниз, то снизу вверх. Через отводы удаляется вода или азеотроп воды и спирта, что препятствует накоплению воды, имеющему место в вертикальных колоннах. Напр., для Э технич. жирных к-т  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$  применяют трубу длиной 700 мм и диам. 50 мм из нержавеющей стали, разделенную на 6 камер перегородками, имеющими попеременно в верхней и в нижней частях секторы высотой 10 мм с мелкими отверстиями. В верхней части каждой камеры находится штуцер для отвода паров и для загрузки ИС. Реакционный сосуд помещают в масляную баню с автоматич. регулированием т-ры. Смесь 910 ч. синтетич. жирных к-т, полученных окислением парафина, и 80 ч.  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$  (избыток спирта 70%, кислотное число смеси 165) подвергают Э со скоростью 300 мл/час при т-ре бани  $135^\circ$  и времени пребывания 1,5 часа. Получают светло-желтый бутиловый эфир с кислотным числом 8—14. Аппаратура компактна и проста в изготовлении.

А. Волынский

40584 П. Получение N,N-дизамещенных формамидов. Судзуки [Кунисаку парупу коге кабусики кайся]. Японск. пат. 7718, 24.10.55

N,N-диалкилформамиды общей ф-лы  $\text{HCOON}(\text{R})\text{R}'$  (R и R' — одинаковые или различные алкилы, вместе они могут представлять углеродную цепь) получают р-цией эфиров общей ф-лы  $\text{HCOOR}''$  (R'' — алкил) с диалкиламинами ф-лы  $\text{HN}(\text{R})\text{R}'$  в присутствии в-в, содержащих группировки атомов  $\text{C}(\text{OH})\text{C}(\text{X})$  или  $\text{C}(\text{OH})\text{CC}(\text{X})$  (X — группа, связанная с атомом C через атомы N или O) при т-ре ниже т-ры кипения реакционной смеси. В смесь 100 г  $\text{HCOOCH}_3$  (I) и 25 г глицирина (II) при перемешивании и т-ре  $< 40^\circ$  вводят 70 г  $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$ -газа (р-ция идет с выделением тепла) и перегонкой выделяют  $\text{HCOON}(\text{CH}_3)_2$  (III), выход 80%. Из 145 г  $\text{HCOOC}_2\text{H}_5$  (IV), 10 г II и 80 г  $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$  (3 часа,  $40-50^\circ$ ) получают III, выход 70%; из 120 г I, 25 г триэаноламина и 80 г  $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$  (3 часа,  $\sim 40^\circ$ ) — III, выход 75%; из 80 г I, 10 г II и 70 г  $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  (30 мин.,  $50^\circ$ ) — 90 г  $\text{HCOON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , выход 92%, т. кип.  $82-87^\circ/30$  мм; из 80 г I, 8 г II и

85 г пиперидина (35 мин.,  $40-50^\circ$ ) — 98 г N-формилпиперидина, выход 88%, т. кип.  $110-115^\circ/20$  мм; из 140 г IV, 20 г оксиацетона, диацетонного спирта или оксидиклогексана и  $\sim 95$  г  $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$  ( $\sim 3$  час.,  $\sim 40^\circ$ ) — III, выход 72%; из 120 г I, 15 г  $\text{HOCCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$  и  $\sim 95$  г  $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$  ( $\sim 3$  час.,  $\sim 40^\circ$ ) — III, выход 75%, т. кип.  $55-65^\circ/25$  мм.

40585 П. Получение мочевины с минимальным содержанием биурета. Опп (Verfahren zur Herstellung einer biuretarmen Harnstoffschmelze. Opp Karl) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 963420, 9.05.57

Минимальное содержание биурета (I) в мочевины (II), получаемой при  $120-300$  атм и  $165-200^\circ$  из  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$ , достигают, выдерживая смесь при 100 атм и  $\sim 160^\circ$ ; затем смесь охлаждают, а после охлаждения снижают давление до 1 атм. II, полученная при 150 атм и  $178^\circ$ , содержит  $\sim 0,35$  вес. % I. При давл. 150 атм II охлаждалась со  $178$  до  $160^\circ$ , а затем снижалось давление. Продукт, подвергнутый такой обработке, содержал 0,13 вес. % I. Приведены еще 3 аналогичных примера.

40586 П. Получение соединений, содержащих амиметильную группу. Бёме, Мундлоэ (Verfahren zur Herstellung von Aminomethylverbindungen. Böhme Horst, Mundlos Eberhard) [Farwerke Hoechst A.-G., vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 958738, 21.02.57

Указанные в-ва получают, действуя третичными галогидметиламинами, которые готовят р-цией  $\text{BxCl}_3$  с N,N,N',N'-тетраалкилметилендиамином или по пат. 951269 (РЖХим, 1957, 72598) на Na-производные соединений, содержащих атом H, связанный с атомом C и активизированный присутствующими электроотрицательными группами, напр.  $\text{COCH}_3$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{COOH}$  (R — алкил или арил),  $\text{CHO}$ - или  $\text{NO}_2$ -группами. Те же в-ва могут быть эфиры  $\alpha$ -метил или  $\alpha$ -этилацетоуксусной, метил- или этилмалоновой к-ты,  $\text{CH}_3\text{NO}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHCN}$ , эфиры  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHCOOH}$ . Р-цию желательно проводить в среде р-рителей или разбавителей ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCC}_2\text{H}_5$ , диоксан, тетрагидрофуран) при обычной или повышенной т-ре.  $\text{ClCH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  (I) (получен из 10 г тетраэтилметилендиамина (II) и 4,5 г  $\text{Cl}_2$  в среде  $\text{CCl}_4$ ) смешивают в безвод.  $\text{CH}_3\text{CN}$  (III) с Na-производным, полученным из 1,6 г Na и 10 г  $\alpha$ -метилацетоуксусного эфира в среде абс. эфира. NaCl отделили, к реакционной смеси добавляют воду и экстрагируют эфиром, р-ритель отгоняют. Получают 11 г (78%) этилового эфира  $\alpha$ -метил- $\alpha$ -диэтиламино-метилацетоуксусной к-ты, т. кип.  $119-121^\circ/12$  мм. Аналогично получают этиловый эфир  $\alpha$ -метил- $\alpha$ -пиперидино-метилацетоуксусной к-ты, т. кип.  $134^\circ/12$  мм. Из I (получен из 6 г II и 2,7 г  $\text{Cl}_2$ ) и Na-производного, приготовленного из 6,8 г  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$  и 0,9 г Na, в среде III получают 6,8 г (70%) диэтилового эфира метилдиэтиламинометилмалоновой к-ты, т. кип.  $127^\circ/12$  мм (разл.). Аналогично получают 1-диэтиламинометил-2-нитроэтан, т. кип.  $75^\circ/12$  мм (разл.), этиловый эфир (диметиламинометил)-метилциануксусной к-ты, т. кип.  $120-122^\circ/12$  мм и неперегоняющийся пиперидинометилдифенилацетальдегид.

К. Скловский

40587 П. Получение гексаметилендиамина. Адам (Verfahren zur Herstellung von Hexamethylendiamin. Adam Karl) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 964864, 29.05.57

$\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{CN}$  (I) гидрируют при т-ре  $\sim 75-100^\circ$  в среде инертного разбавителя (толуол (II), спирт) в присутствии  $\text{NH}_3$  и Co-катализатора (K), осажденного на носителе ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , силикагель, фуллерова золя; особо пригодна нейтрально-осажденная кремневая к-та, спрессованная в прутки или таблетки) и актив-

рованная добавкой трудно восстанавливаемых окисей металлов. К получают осаждением  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (III) с добавкой 0,5–10%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (IV) и (или)  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  на свободном от щелочи носителе, разложением нитрата и восстановлением в токе  $\text{H}_2$ . Получают  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$  (V), свободный от  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{CN}$  и других летучих примесей, выход  $\geq 95\%$ . Процесс можно проводить непрерывно. 790 г кремневой к-ты в виде прутков вносят в р-р 996 г III и 19 г IV в 800 г воды. Смесь высушивают при 110°, прокалывают в муфельной печи, размалывают в шаровой мельнице и восстанавливают  $\text{H}_2$ ; получают K. В автоклав емк. 8 л загружают 1900 г I, 1750 г обесцвеченного II, 500 г жидкого  $\text{NH}_3$  и 30 г K, затем при 90° и размешивании или встряхивании нагревают  $\text{H}_2$  до 300 ат и поддерживают это давление постоянным в течение 8 час. Реакционную смесь, отделенную от K, перегоняют. Вначале возвращают II, затем получают 2019 г V, т. заст. 40,4°, и 35 г высококипящего продукта, остаток 18 г. Выход V 97%. В вертикальную трубу (диам. 32 мм, длина 2,5 м) помещают 1,7 л неразложившегося I, при изготовлении которого IV был заменен соответствующим кол-вом  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ , и восстанавливают его  $\text{H}_2$ , затем через трубу ежесекундно при 80–85° пропускают 40 л  $\text{H}_2$  и смесь из 100 г I, 180 г II и 20 г безводн.  $\text{NH}_3$ . Из конденсата отгоняют вначале II, затем чистый V (т. заст. 40,6°). Выход V 96,6%. Приведены еще 2 аналогичных примера.

**40588 П. Производство алифатических диаминов.** Шрейер (Manufacture of aliphatic diamines. Schreyer Ralph C.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.], Пат. США 2754330, 10.07.56

Двухпервичные диамины получают р-цией  $\geq 5$  экв  $\text{NH}_3$  с в-ами ф-лы  $\text{HORX}$ , где X—OH или  $\text{NH}_2$ , R—2-валентный насыщ. алифатич. радикал с прямой цепью, содержащей 6–11 атомов C. при 100–400° (лучше 150–250°) и 30–1500 ат ( $\geq 400$  ат) в присутствии катализатора (K). Если аминирование проводят в присутствии  $\text{H}_2$ , то лучше применять давление 700 ат, без  $\text{H}_2$  — давл.  $\geq 400$  ат. Лучшим K является Ru, напр.  $\text{HO}(\text{CH}_2)_6\text{OH}$  превращается в  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$  на 21% за 2 часа в присутствии Ru и на 10% за 15 час. в присутствии Ni;  $\text{HO}(\text{CH}_2)_{10}\text{OH}$  превращается в  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_{10}\text{NH}_2$  на 35% за 2 часа с Ru и на 25% за 40 час. с Ni. Употребляют 0,5–5% Ru (считая на  $\text{HORX}$ ), напр. в виде Ru/C: содержание Ru в K составляет 1–20% (лучше 2–10%); возможно применение других носителей, напр.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , силикагеля, кизельгура, асбеста,  $\text{MgO}$ . При аминировании в присутствии  $\text{H}_2$  можно вводить в процесс соединения Ru: окислы, сульфиды, галогениды, сульфаты, рутенаты Ba, Ca, Na, K, Ag, Sr, Mg, перрутены K или Na и другие в-ва. Процесс может быть непрерывным или периодическим, паровым, жидкофазным или гетерофазным. Можно употреблять р-ители или разбавители, напр. воду, эфиры или углеводороды. Смесь 24 г  $\text{HO}(\text{CH}_2)_6\text{OH}$ , 4 г технич. Ru/C, содержащего 5% Ru, и 120 г безводн.  $\text{NH}_3$  в трубке из нержавеющей стали нагревают 2 часа при 225–230° и встряхивании под давлением  $\text{H}_2$  875–940 ат. Трубку разгружают и промывают 2 раза по 25 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Продукт и промывную жидкость объединяют и отфильтровывают от K. При перегонке получают 5 г  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ , т. кип. 50–55°/1 мм, и 5 г остатка. Р-цией 25 г  $\text{HO}(\text{CH}_2)_8\text{OH}$  и 120 г  $\text{NH}_3$  в присутствии 4 г Ru/C при 225–231° в течение 2 час. получают 12 г  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_8\text{NH}_2$ , т. кип. 75–80°/0,5 мм; из 20 г  $\text{HO}(\text{CH}_2)_{10}\text{OH}$  и 120 г  $\text{NH}_3$  при 225–232° и 910 ат в присутствии  $\text{H}_2$  и 4 г Ru/C получают 7,5 г  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_{10}\text{NH}_2$ , т. кип. 113–114°/1–1,5 мм. Аналогично р-цией 30 г  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  и 120 г  $\text{NH}_3$  при 225–232° и 910 ат в присутствии 4 г Ru/C и  $\text{H}_2$  в течение 2 час. получают 6,5 г дистиллата,

т. кип. 114–122°,  $n_D^{20}$  1,4352, из которого в виде бензолсульфамидных производных выделены пиперазин и этилендиамин.

**40589 П. Получение N-окисей третичных аминов, содержащих сульфогруппу.** Идзуми, Айко, Саруватари [Еснотми сайяку кабусики кайся]. Японск. пат. 73, 10.01.56 [Chem. Abstrs, 1957, 61, № 8, 5815 h (англ.)]

6 г 50%-ного водн. р-ра  $\text{CH}_3\text{COOOH}$  при 15° обрабатывают по каплям р-ром 6 г  $[(\text{ClCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3]_2\text{Ba}$  в 100 мл воды, перемешивают 2 часа при 30°, добавляют  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , отфильтровывают  $\text{BaSO}_4$ , фильтрат концентрируют в вакууме; кристаллизацией остатка из спирта получают 2 г  $(\text{ClCH}_2\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{=O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ , т. пл. 160° (разл.).

**40590 П. Получение сернокислого гуанидина.** Цукamoto, Такарион [Мипубиси касэй когё кабусики кайся]. Японск. пат. 6876, 27.09.55

Сернокислый гуанидин (I) получают нагреванием смеси дициандиамида (II) и  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (III) в среде крезолы или смеси его с фенолом при нормальном или повышенном давлении. Смесь 500 г технич. м-крезола, 138 г III и 80 г II нагревают при перемешивании до образования гомог. р-ра и затем 10 час. при  $160 \pm 3^\circ$ ; по охлаждению отфильтровывают осадок, промывают  $10 \times 40$  мл  $\text{CH}_3\text{OH}$ , сушат в вакууме при 50°, получают 189 г 81,5%-ного I, выход 74,9%; примеси: 4% нерастворимых в-в и 14,5% III. Из 360 г технич. крезолы (содержащего ~10% фенола, ~80% о-, ~5% м- и ~5% п-крезола), 138 г III и 80 г II (~9 час.,  $160 \pm 3^\circ$ ) получают 204 г 85%-ного I, выход 84,4%; примеси: 2% нерастворимых в-в и 13% III.

**40591 П. Очистка акрилонитрила.** Мак-Доналд, Тейлор (Purification of acrylonitrile. McDonald David W., Taylor Keith M.) [Monsanto Chemical Co.], Пат. США 2770645, 13.11.56

В процессе получения акрилонитрила (I) образуется незначительное кол-во метилвинилкетона (II), загрязняющего I, и ограничивающего его применение. С целью очистки I обрабатывают по т-ре от 0° до ~78° (лучше при т-ре ниже ~40°) 0,05–10%-ным водн. р-ром или твердым бисульфитом щел. щел-зем. металлов [ $\text{NaHSO}_3$  (III),  $\text{KHSO}_3$ ,  $\text{LiHSO}_3$ ,  $\text{Mg}(\text{HSO}_3)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$  или  $\text{NH}_4\text{HSO}_3$ , ~200 г I, содержащего ~0,07% II, перемешивают 1 мин. при ~30° с 50 мл 1%-ного водн. р-ра III. Получают I, содержащий ~0,03% II. При аналогичной обработке 100 г I 50 мл 1,3%, 2,6% или 5,2%-ным р-ром III при 25° кол-во II в I снизилось с 0,053% соответственно до 0,039, 0,028 и 0,0195%; при обработке I 8%-ным р-ром в течение 1 и 5 мин. (при ~25°) кол-во II снизилось с 0,034% до 0,0112 и 0,006%. При пропускании 50 г I при ~30° через 15-см слой твердого III, помещенного в стеклянную трубку с внутренним диам. 1 см, кол-во II снизилось с 0,07 до 0,04%. Очищ. I пригоден для получения синтетич. смол, волокон и в качестве промежуточного продукта.

**40592 П. Очистка акрилонитрила.** Фудзисаки, Такэмото [Асаки касэй когё кабусики кайся]. Японск. пат. 2973, 20.04.56

Акрилонитрил (II), синтезированный из  $\text{C}_2\text{H}_2$  и  $\text{HCN}$  и содержащий примеси непредельных соединений (дивинилацетилен и др.), обрабатывают смесью  $\text{HgCl}_2$  и  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ . Неочищ. I пропускают через трубку, наполненную смесью 100 ч.  $\text{HgCl}_2$  и 10 ч.  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , причем происходит хлорирование примеси ненасыщ. в-в; потери I в процессе очистки  $\leq 5$ –10%. 100 ч. неочищ. I, содержащего 2,5% высших ацетиленовых соединений, пропускают в смесь 15 ч.  $\text{HgCl}_2$  и 8 ч.  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , перемешивая смесь в течение 30 мин. при 40°. Перегонкой выделяют 95%-ный I.



**40593 П. Получение алифатических нитрилов.** Халл Давид (Preparation of aliphatic nitriles. Hull David C.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2732397, 24.01.56

Усовершенствование способа произ-ва алифатич. нитрилов с 2—4 атомами С р-цией соответствующей к-ты с  $\text{NH}_3$ -газом, позволяющее снизить образование побочных продуктов — кетонов (< 0,5%), состоит в действии  $\text{NH}_3$  на алифатич. карбоновую к-ту при 180—212°, отгонке непрореагировавшей к-ты из ее смеси с соответствующим амидом (смесь подвергается разгонке, когда содержание амида в ней достигнет 80—85%, при этом резко снижается скорость поглощения  $\text{NH}_3$  реакционной массой) и пропусканием амида при 300—600° над катализатором дегидратации ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , пропитанная 10—20%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ).  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$  (I) вводят в среднюю часть 1-й дистилляционной колонны (К-1), сообщаемой нижней частью с 1-м нагревателем (Н-1), в который подают  $\text{NH}_3$  и т-ру в котором поддерживают на уровне 180—212° (лучше 200—212°). Образующаяся смесь I с  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CONH}_2$  (II), содержащая 80—85% II, стекает из К-1 через Н-1 в среднюю часть 2-й колонны (К-2). Образующийся  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COONH}_4$  дегидратируется, выделяющаяся при этом вода, содержащая ~5% I, отгоняется через верхнюю часть К-1, конденсируется и вводится в отстойник, где водн. слой отделяют от I, который поступает в К-1. Оставшуюся в водн. слое I отгоняют в виде азеотропа с водой. В К-2 из смеси отгоняют I, которую возвращают в К-1. Из 2-го нагревателя (Н-2), связанного с нижней частью К-2 (в Н-2 собирается II, стекающий из К-2), испаряют II, пары которого попадают в реактор, наполненный шариками из  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , пропитанными 20 вес. %  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и нагретыми до 400—500°. Образующийся  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$  (III), содержащий воду и небольшие кол-ва I и II, конденсируют и фракционируют. Отбирают азеотрон III с водой, отделяют III и используют его без дальнейшей очистки, а смесь I и II (кубовый остаток) возвращают в К-1. Для получения 1 ч. III требуется 1,394 ч. I и 0,376 ч.  $\text{NH}_3$ . Аналогично получают изобутиронитрил; катализатором служит 18%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  на  $\text{ZrO}_2$ , время контакта 1,62 сек., т-ра 500°; выход продукта 91%. Катализаторами дегидратации могут быть  $\text{BPO}_4$  на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , активированная  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ThO}_2$ ,  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ , силикат Al. Лучшими катализаторами являются 10—20%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ThO}_2$  или диатомита. Указанным методом получены  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCN}$ ,  $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{CN}$ ,  $n$ - и  $iso\text{-C}_4\text{H}_9\text{CN}$ . Приведена технологич. схема.

И. Шалавина

**40594 П. Получение  $\alpha$ -ацетопропионитрила.** Акэда, Таникути, Кадзи, Самимото, Кикүти [Нихон сода кабусики кайся]. Японск. пат. 6874, 27.09.55

$\alpha$ -Ацетопропионитрил (I) получают р-цией 3-хлорбутанона-2 (II) с цианидами щел. металлов, взятыми в кол-ве больше эквимолекулярного. К р-ру 22 ч.  $\text{NaCN}$  в 40 ч. воды при охлаждении приливают за 1 час при 10—20° 20 ч. II, нагревают 10 мин. при 90—100°, быстро охлаждают, разбавляют 40 ч. воды, нейтрализуют  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при сильном охлаждении, извлекают эфиром, экстракт упаривают в вакууме и перегонкой выделяют 7,5 г I, выход 41,1%, т. кип. 78—80°/20 мм. Приведены еще 3 аналогичных примера получения I с выходами 32—40%. С. Петрова

**40595 П. Получение адиподинитрила.** Такага, Итикава [Мицубиси касэй когё кабусики кайся]. Японск. пат. 1871, 16.03.56

10 ч.  $\text{NCCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CN}$  в 40 ч. тетрагидрофурана (I) гидрируют в присутствии 2 ч. 5%-ного  $\text{Pd/C}$  под давлением  $\text{H}_2$  5 ат при 22°. Поглощение  $\text{H}_2$  заканчивается через 10 мин. Катализатор отфильтровывают,

фильтрат перегоняют в вакууме. Получают 9,9 ч.  $\text{NC}(\text{CH}_2)_4\text{CN}$ ,  $n^{22D}$  1,4380. 10 ч.  $\text{NCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCN}$  в 40 ч. I гидрируют 40 мин. над 2 ч. 5%-ного  $\text{Pd/C}$  при 25° и обычном давлении. Получают 9,9 ч.  $\text{NC}(\text{CH}_2)_5\text{CN}$ . Те же результаты получают, гидрируя 10 ч.  $\text{NCCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CN}$  в присутствии 2 ч. 5%-ного  $\text{Pd/C}$  и 40 ч. I при 29° и давлении  $\text{H}_2$  4 ат в течение 10 мин.

**40596 П. Очистка адиподинитрила.** Тришман, Рейтер (Purification of adiponitrile. Trieschmann Hans-Georg, Reuter Lothar) [Badsche Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. США 2748065, 29.05.56

Адиподинитрил (I), полученный р-цией 1,4-дихлорбутана с цианидом щел. металла и содержащий в виде примесей  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CN})\text{C}(\text{CN})=\text{NH}$  (II),  $\text{HO}-$

$(\text{CN})_2\text{CN}$  и  $\text{Cl}(\text{CH}_2)_5\text{CN}$  (III), очищают от примесей обработкой смеси органич. изоцианатом (гексаметилендиизоцианат, додецилизоцианат, толуиленидиизоцианат, 1,3,5-бензолтриизоцианат), взятым в кол-ве, эквивалентном содержанию amino- и оксигрупп в примесях, с последующей отгонкой смеси I и III от образовавшихся производных мочевины и уретанов при пониженном давлении. К неочищ. I, содержащему 883 ч. I, 18 ч. II, 9 ч.  $\text{HO}(\text{CH}_2)_5\text{CN}$  и 90 ч. III, при перемешивании и т-ре ~20° прибавляют 21,6 ч.  $\text{OCN}(\text{CH}_2)_6\text{NCO}$ . Смесь ректифицируют при 1 мм рт. ст. и получают 964 ч. смеси I и III (ОН-содержащие примеси отсутствуют, содержание II 0,13%). Последующей ректификацией получают 88 ч. III, т. кип. 58—62°/1 мм, и 873 ч. очищ. I. Приведена схема процесса. Л. Герман

**40597 П. Непрерывное получение дициандиамидов.** Инаба, Уэсуги [Нобукоси кагаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 824, 18.02.54 [Chem. Abstrs, 1955, 49, 11007 а (англ.)]

Раствор, содержащий 2%  $\text{H}_2\text{NC}(\text{NH})\text{NHCN}$  и 4%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , подаваемый со скоростью 1,5 л/час, смешивают с  $\text{CaCN}_2$  (280 г/час), одновременно пропускают  $\text{CO}$  (300 г/мин); получаемый  $\text{H}_2\text{CN}_2$  полимеризуют при ~60° и pH 10, выход  $\text{H}_2\text{NC}(\text{NH})\text{NHCN}$  18 390 г из 60 760 г  $\text{CaCN}_2$ . Полученный продукт отфильтровывают, фильтрат возвращают в процесс. Приведены схема и описание установки. Э. Тукачинская

**40598 П. Получение солей оксикалкансульфокислот.** Хельбергер, Блазер, Хас (Verfahren zur Herstellung der Salze von Oxykalkansulfonsäuren. Helberger Johann Heinrich, Blaser Bruno, Haas Hermann) [Böhme Fettchemie G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 960196, 21.03.57

Указанные в-ва, содержащие  $\geq 4$  атомов С, получают присоединением бисульфита (I) к ненасыщ. спиртам, имеющим > 3 атомов С, в нейтр. или слабощел. р-ре, содержащем лишь немного I наряду с большим кол-вом сульфита (II) и в присутствии мелко-раздробленного  $\text{O}_2$  или  $\text{O}_2$ -содержащего газа (для окисления значительной части избытка II в сульфат (III)); применимы также в-ва, выделяющие  $\text{O}_2$  (перекиси или другие окислители). Р-цию ведут, постепенно прибавляя ненасыщ. спирт при постоянном значительном избытке II (общий избыток 20—60%) и подерживая pH 7—8 прибавлением к-ты (напр., разб.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или др.; применимы  $\text{SO}_2$  и вводимая постепенно часть необходимого р-ра I), при т-рах < 100° (преимущественно 20°); можно работать и при более высоких т-рах под давлением. Применимы  $\beta$ ,  $\gamma$ -ненасыщ. спирты: кротиловый и пентен-3-ол-2,  $\gamma$ ,  $\delta$ -ненасыщ.  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , а также пентен-4-ол-2, пентен-4-ол-1 и др., особенно легко реагируют спирты с концевой

двойной связью, в качестве II пригодны  $K_2SO_3$ ,  $Na_2SO_3$  и  $(NH_4)_2SO_3$ . Для повышения растворимости высших спиртов добавляют органич. р-ритель, напр.,  $CH_3OH$ . Р-ция заканчивается быстро, и после упаривания реакционной массы и осаждения неорганич. солей спиртом получают, удаляя р-ритель из маточного р-ра, соль оксисалкансульфокислоты. 192 г  $SO_2$  пропускают в р-р 160 г  $NaOH$  в 700 мл воды и затем разбавляют до 1100 мл. К 200 мл этого р-ра, разбавленного 1500 мл воды и нейтрализованного разб. р-ром  $NaOH$ , прибавляют по каплям за 1,5 часа при пропускании тока воздуха ( $\sim 2$  л/мин) и сильном перемешивании 144 г противного спирта и основную массу р-ра  $Na_2CO_3$  —  $NaHCO_3$ , поддерживая нейтр. р-цию р-ра добавлением разб.  $H_2SO_4$  или  $NaOH$ . Перемешивают 10 мин., обрабатывают разб.  $H_2SO_4$  (для превращения всего II в III), упаривают до выпадения большей части III, нейтрализуют  $NaOH$  и разбавляют спиртом. После отделения отсасывают  $Na_2SO_4$ , промывают осадок 75%-ным спиртом и, упаривая фильтрат досуха, получают с хорошим выходом чистую  $Na$ -соль 1-оксигибутан-3-сульфокислоты. Аналогично из аллилкарбинола получают с выходом  $\sim 100\%$  чистую  $Na$ -соль 4-оксигибутан-1-сульфокислоты. Оксисалкансульфокислоты и их соли обладают поверхностноактивным действием и являются полупродуктами для получения сульфатов, поверхностноактивных в-в, вспомогательных средств при крашении тканей и дубления кожи и средств борьбы с вредителями.

В. Онопrienko  
40599 II. Получение органических соединений содержащих азот и серу. Xас (Verfahren zur Herstellung von Stickstoff und Schwefel enthaltenden organischen Verbindungen. Haas Hermann) [Böhme Fettchemie G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 958923, 28.02.57

Оксиминоэфиры сульфокислот общей ф-лы  $R_2C=NO(CH_2)_nSO_3Na$ , где  $R$  — H или углеводородный радикал, применяемые как поверхностноактивные в-ва или комплексообразователи, для флотации и защиты от коррозии, а также в качестве исходных в-в для получения средств борьбы с вредителями и сорняками, получают р-цией  $Na$ -производных альдоксимов или кетоксимов с алифатич. сульфатами общей

ф-лы  $=C(CH_2)_nCH_2SO_3Na$ , где  $n = 1$  или 2. К 13,1 вес. ч. бензофенонооксида в 33,3 объемн. ч. 2 н. р-ра  $CH_3ONa$  в  $CH_3OH$  добавляют при нагревании на водяной бане  $\sim 25$  объемн. ч.  $C_2H_5OH$  и порциями вносят в 8,1 вес. ч. расплавленного пропансульфата (I). Смесь медленно нагревают и кипятят 10 мин., в случае надобности добавляя р-р  $CH_3ONa$  до щел. р-ции. К смеси добавляют 3-кратное кол-во воды, массу нейтрализуют, непрореагировавший оксим экстрагируют эфиром. Р-р упаривают и высаливают р-ром  $NaCl$ . Полученные пластинки кристаллизуют из спирта. Выход 19 вес. ч. 12,9 вес. ч. энантильдоксида растворяют в 100 мл 1 н.  $C_2H_5ONa$  в  $C_2H_5OH$ , добавляют 12,2 вес. ч. расплавленного I. Р-р упаривают, остаток кристаллизуют из  $CH_3OH$ . Выход  $\sim 100\%$ . 17,1 вес. ч. метилоктилкетоксида в 10 мл 1 н.  $C_2H_5ONa$  в  $C_2H_5OH$  и 13,6 вес. ч. технич. смеси бутансульфата-1,3 и бутансульфата-1,4 кипятят 1 час, упаривают и остаток кристаллизуют из  $CH_3OH$ . Выход  $\sim 100\%$ .

К. Склобовский  
40600 II. Продукт реакции глюконата меди со щелочно-металлической солью  $N$ -лаурилсаркозина. Рапп (Reaction product of copper gluconate and alkali metal salt of  $N$ -lauroyl sarcosin. Rapp Gustav W.). Пат. США 2767200, 16.10.56

Реакцией эквимольных кол-в щел.-металлич. соли ( $Na$ ,  $K$  или  $Li$ )  $N$ -лаурилсаркозина и глюконата  $Cu$  в водн. р-ре (желательна 0,1-М конц-ия реагентов) получают щел.-металлич. соль нового  $Cu$ -содержащего соединения (I), которая выпадает в осадок при раз-

бавлении водн. р-ра органич. р-рителем, смешивающимся с водой (ацетон,  $CH_3OH$ , *изо*- $C_3H_7OH$ ). В указанной р-ции возможен избыток одного из реагентов. Смешивают р-р 27,1 г  $Na$ -соли  $N$ -лаурилсаркозина в 1 л воды с р-ром 45,4 г глюконата  $Cu$  в 1 л воды. Смесь разбавляют 5 л ацетона или *изо*- $C_3H_7OH$ . Выпадает  $Na$ -соль I, содержащая  $\sim 12\%$   $Cu$ , растворимая в воде при  $pH > 4$  и  $< 3$ . Аналогично получены  $K$ - и  $Li$ -соли I. I получают растворением щел.-металлич. соли I в воде, доведением  $pH$  до величины  $< 3$ , напр. 2,5, и осаждением I при разбавлении р-ра органич. р-рителем. Указанные продукты не обладают четкими т-рами плавления. Продукты являются прекрасными дезодорантами, напр. 1 г какого-нибудь из указанных в-в полностью устраняет запах 1 г тиогликолевой к-ты, растворенной в воде.

И. Шалавина

40601 II. Получение высших  $N$ -ацильных производных лейцинов. Канао, Тоёда [Адзи-но-мото кабусики кайся]. Японск. пат. 6713, 20.10.54

Лейцин (I) или  $N$ -алкиллейцин ацилируют хлорангидридами высших жирных к-т при  $pH 6-7$  в присутствии  $Na_2CO_3$  (II). 8 г I растворяют в 25 мл 10%-ного водн.  $NaOH$  и при охлаждении и перемешивании попеременно добавляют 12 г  $n$ - $C_8H_{17}COCl$  и 13 г насыщ. водн. р-ра II; после окончания р-ции смесь подкисляют  $HCl$  и экстрагируют эфиром. Выделяют 17,6 г неочищ.  $N$ -каприноиллейцина; т. пл.  $60-65^\circ$  (из  $CH_3OH$ ). К 8,6 г I и 17,5 г II в 100 мл воды при охлаждении добавляют 13,5 г  $n$ - $C_{10}H_{21}COCl$ ; получают 16,3 г  $N$ -ундециноиллейцина, т. пл.  $108-109^\circ$  (из лигроином). К 13,1 г I в 40 мл 10%-ного  $NaOH$  добавляют 20,5 г  $CH_2=CH(CH_2)_8COCl$  и 21,2 г насыщ. р-ра II; получают 29 г  $N$ -ундециленоиллейцина, т. пл.  $98^\circ$  (из лигроином). К 5,3 г  $N$ - $\beta$ -оксипропиллейцина в 12 мл 10%-ного  $NaOH$  добавляют 6,36 г насыщ. р-ра II и 6,2 г  $CH_2=CH(CH_2)_8COCl$ ; получают 8,7 г жидкого  $N$ -ундециленоил- $N$ - $\beta$ -оксипропиллейцина, прибавлением  $CH_3OH$  и воды получают постепенно кристаллизующуюся густую массу; при перегонке в вакууме разлагается. Из 8 г I в 26 мл 10%-ного  $NaOH$  и 14 г  $CH_3COCH_2CH_2COCl$  в присутствии 13 г насыщ. р-ра II получают 18 г  $N$ -левулиллеяцина, т. пл.  $104^\circ$  (из лигроином). К р-ру 9,8 г  $N$ -этиллейцина в 26 мл 10%-ного  $NaOH$  добавляют 30 г насыщ. р-ра II и 14 г  $CH_3COCH_2CH_2COCl$ ; получают 9,2 г  $N$ -левулил- $N$ -этиллейцина, т. пл.  $44-45^\circ$  (из ацетона). Из 11,4 г I в 34 мл 10%-ного  $NaOH$ , 18 г насыщ. р-ра II и 24 г  $n$ - $C_{15}H_{31}COCl$  получают 30 г  $N$ -пальмитоиллейцина, т. пл.  $70-80^\circ$  (из разб.  $CH_3OH$ ). Из 13,1 г I, 40 мл 10%-ного  $NaOH$ , 21,2 г насыщ. р-ра II и 31 г  $n$ - $C_{17}H_{35}COCl$  получают 31 г  $N$ -стеариоллейцина, т. пл.  $55-58^\circ$  (из водн.  $CH_3OH$ ). Из 13,1 г I и 34,5 г  $CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COCl$  аналогично получают 39 г  $N$ -олеиллейцина.

В. Каратаев

40602 II. Получение  $\epsilon$ -капролактама. Цобель, Баксман (Verfahren zur Herstellung von  $\epsilon$ -Caprolactam. Zobel Friedrich, Baxmann Fritz) [Chemische Werke Hüls A.-G.]. Пат. ФРГ 952442, 15.11.56

4-формилвалерьяновую к-ту (I), амид I или эфиры I каталитически гидрируют над обычными катализаторами гидрирования в присутствии  $NH_3$ , желательнее в среде органич. р-рителя [низшие спирты, диоксан (II), тетрагидрофуран]. Р-р 33 ч. бутилового эфира I в 200 ч. безводн. II насыщают 100 ч.  $NH_3$ -газа, прибавляют 10 ч. скелетного  $Co$  и гидрируют  $H_2$  2 часа при 150 ат и  $60^\circ$ , т-ру в течение 3 час. поднимают до  $130^\circ$  и поддерживают на этом уровне 2 часа. Р-р фильтруют, от фильтра отгоняют II, остаток перегоняют. Получают 3 ч.  $C_6H_{11}OH$ , 8 ч.  $H_2N(CH_2)_5COOC_4H_9$  (выход 24%) и 8 ч.  $\epsilon$ -капролактама (выход 40%).

Р. Нейман



**40603 П.** Дегидрохлорирование  $\gamma$ -хлорпропилхлорсиланов. Пайнс, Йорк (Dehydrochlorination of gamma-chloropropyl chlorosilanes. Pines Arthur N., York Edward R.) [Union Carbide and Carbon Corp.] Пат. США 2736736, 28.02.56

Аллилхлорсиланы получают нагреванием при 180—220°  $\gamma$ -хлорпропилхлорсиланов общей ф-лы  $(\gamma\text{-C}_3\text{H}_6\text{Cl})_n\text{R}_m\text{SiCl}_{4-(n+m)}$  (R — алкил, в частности  $\text{CH}_3$  или  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $n = 1, 2$  или 3,  $m = 0-2$ , а  $n + m \leq 3$ ) в присутствии 5—40% изохинолина (I) или хлоргидрата I от веса взятого хлорсилана. В перегонную колбу емк. 500 мл, снабженную термометром, связанную с питательным резервуаром вводной трубкой для жидкости и соединенную с перегонной колонкой 500 × 19 мм (насадка на высоту 300 мм из стеклянных спиралей диам. ~3 мм) с дефлегматором и приемником с выпускной трубкой (для HCl), охлажденной твердой  $\text{CO}_2$ , загружают 43 г I. Через вводную трубку в колбу вводят ~135 г  $\gamma$ -хлорпропилтрихлорсилана (II), смесь нагревают до 190—120° и в колбу вводят II со скоростью, равной скорости накопления аллилтрихлорсилана (III) в приемнике. Приведена таблица скоростей р-ции и выходов III в зависимости от времени р-ции (в часах) и т-ры колбы при непрерывном дегидрохлорировании 1641 г II. Описано также получение III из II в присутствии хлоргидрата I и получение аллилэтилдихлорсилана. Другие N-содержащие соединения, в частности хинолин, пиридин, акридин,  $(\text{CH}_3)_2\text{NH} \cdot \text{HCl}$ , уротропин, пиррол, 2-метил-5-этилпиридин, N-этилпиридин, адиподинитрил,  $\beta$ -нафтохинолин, 2-хлорпиридин и 3-цианпиридин, оказались малоэффективными при дегидрохлорировании  $\gamma$ -хлорпропилхлорсиланов.

**40604 П.** Получение алкил-, арил-, аракилалкоксил или арилоксисиланов и фтористого аммония. Енкнер (Verfahren zur Herstellung von Alkyl-, Aryl- bzw. Aralkyl-alkoxy-oder-aryloxy-silanen neben Ammoniumfluorid. Jenkner H. Herbert) [Kali-Chemie A.-G.] Пат. ФРГ 959910, 14.03.57

На органич. фторсиланы общей ф-лы  $\text{SiF}_x\text{R}_y$ , где  $x + y = 4$  и R — алкил-, арил-, или аракил-, действуют безводн.  $\text{NH}_3$  и спиртами или фенолами. Получают с выходом ~100% весьма чистые алкил-, арил-, аракилалкокси- или арилоксисиланы и  $\text{NH}_4\text{F}$  (I). Р-ция протекает по схеме:  $\text{SiF}_x\text{R}_y + x\text{NH}_3 + x\text{ROH} \rightarrow \text{Si}(\text{OR})_x\text{R}_y + x\text{I}$ . В смесь 248 г  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiF}_2$  (II) с 1200 г абс. спирта вводят 150—250 г безводн.  $\text{NH}_3$ . Р-ция идет с выделением тепла. Фильтрованием или центрифугированием отделяют 147 г I. Из фильтрата удаляют избыток спирта и отгоняют  $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , т. кип. 157—158°/760 мм, выход 90—95%. В р-р 500 г II и 755 г  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  в 2500 г эфира при т-ре ~20° вводят до насыщения безводн.  $\text{NH}_3$ . Отфильтровывают I, удаляют эфир и получают  $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$ , наряду с  $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{OC}_6\text{H}_5)\text{F}$ , которые разделяют дробной перегонкой. В р-цию вступает 85% II.  $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{OC}_6\text{H}_5)\text{F}$  р-цией с  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  и  $\text{NH}_3$  может быть аналогично превращен в  $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$ .

**40605 П.** Способ присоединения сильных радикалов к органическим соединениям. Спейер (Method of silylating organic compounds. Speier John L.) [Dow Corning Corp.] Пат. США 2746956, 22.05.56. См. франц. пат. 1108142, РЖХим, 1957, 75367

**40606 П.** Получение нейтральных эфиров фосфорной кислоты. Роттер, Харер (Verfahren zur Herstellung neutraler Phosphorsäureester. Rotter Erwin, Haager Erich) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.] Пат. ФРГ 957212, 31.01.57

Доп. к пат. ФРГ 905368 (РЖХим, 1956, 33617). Описанный в пат. 905368 метод получения нейтр. эфиров фосфорной к-ты дает хорошие результаты также и с аралифатич., циклоалифатич., многоатомными алифа-

тич. спиртами и ароматич. окисоединениями: можно применять  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$ , циклогексанол,  $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ ,  $\text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{OH}$ , глицерин, полигликоли, фенолы, крезолы, ксилолы, алкилфенолы или оксинафталины. 700 ч. технич. смеси крезолов перемешивают при 10—20° с 153 ч.  $\text{POCl}_3$ , содержащими 4 ч. HF или  $\text{BF}_3$ , после окончания р-ции охлаждаемую смесь нейтрализуют сухим  $\text{NH}_3$ , отделяют  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и отгоняют в вакууме избыточные крезолы; остается маслообразная  $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{O})_3\text{PO}$ , выход 90%. К смеси 400 ч.  $\text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{OH}$  и 4 ч.  $\text{BF}_3$  при охлаждении до 10° и перемешивании приливают 153 ч.  $\text{POCl}_3$  и после обработки отгоняют  $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{PO}$ , выход 70%,  $d_4^{20}$  1,4340. Продукты являются пластификаторами, пеногасителями, инсектицидами и полупродуктами для синтеза инсектицидов.

**40607 П.** Получение циклогексаноноксима из циклогексана. Мюллер, Мецгер, Фрисе (Verfahren zur Herstellung von Cyclohexanonoxim aus Cyclohexan. Müller Eugen, Metzger Horst, Frise Dorla) Пат. ФРГ 958840, 28.02.57

Смесью NO и  $\text{Cl}_2$ , содержащей большой избыток NO (5—15 молей NO, лучше ~10 молей на 1 моль  $\text{Cl}_2$ ), действуют при освещении УФ-лучами и т-ре ~20° на циклогексан (I) (возможно в присутствии инертных р-рителей), нагревают до 50—100° образованный бис-(нитрозоциклогексан) (II) и подвергают нагреванию или освещению лучами с длиной волны ~6500 Å или солнечным светом образовавшийся в качестве побочного продукта 1-хлор-1-нитрозоциклогексан (III). В 300 мл I при охлаждении до 20—30° ежемгновенно вводят 1,4 л NO и 0,175 л  $\text{Cl}_2$  (объемы считаны при 15° и 735 мм рт. ст.) при облучении лампой (мощность 80 Вт), погруженной в реакционную смесь и охлаждаемой водой. Через 5 час. реакционную смесь промывают 2 н. NaOH и выливают над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . I отгоняют при 2150 мм рт. ст., а затем при 10 мм рт. ст. и 35—50° перегоняют смесь примерно равных кол-в III (10—15%, считая на вещество в р-цию  $\text{Cl}_2$ ) и хлорированного I. Остаток отгоняют на обожженной глине и получают 4—4,5 (50—60%) почти чистого II, т. пл. 110°. Если отгоняют р-рителей ведут при т-ре бани > 70°, то вместо III остаток получают смолу и хлоргидрат IV (1-циклогексаноноксим), который очищают кристаллизацией из ацетона или I, или же сублимацией при давлении < 10 мм рт. ст., т-ра плавления чистого в-ва 116—117°. 10 г полученного II растворяют в  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  и выпаривают до тех пор, пока не исчезнет синяя окраска. Р-р выливают в эфир или  $\text{CHCl}_3$ , спирт отмыывают водой, остаток сушат над  $\text{CaCl}_2$ , р-ритель отгоняют, оставшийся бледно-розовый IV отжимают на глауберовой соли, выход ~8 г (~80%), т. пл. 88—89° (из петр. эфира). Вместо  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  можно применять лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (выход IV 50%) или диэтилфталат при 100° (выход 35%). 1,3 г II нагревают в саблевидной колбе при 120°, пока расплав вместо сине-зеленого не станет розовым (~10 мин.). При 101—103° и 15 мм рт. ст. отгоняют 1,11 г IV, т. пл. 89—90°, выход 86%. III, образовавшийся в качестве побочного продукта в результате действия на I NO и  $\text{Cl}_2$ , растворяют в лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  или I, р-р облучают солнечным светом или нагревают при т-ре > 70°, пока не исчезнет синяя окраска. Остаток нейтрализуют  $\text{BaCO}_3$  или  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и перегоняют паром. Отгонявшийся IV экстрагируют эфиром. Выход ~45%, т. пл. 86—87°. При использовании равных кол-в NO и  $\text{Cl}_2$  или NOCl из 300 мл I при 20—30° за 5 час. на первой стадии получают следующие результаты (указаны кол-ва пропущенных продуктов): II, IV, III и побочных продуктов (0,0336 г  $\text{Cl}_2$  и 0,28 моля NO, 4,7 г, —, 0,5 г, 0,5 г, 0,067 г NOCl, —, 2,9 г, 1,1 г, 1,2 г).

40608 П. Получение оксимов алифатических и алициклических кетонов. Мюллер, Мецгер, Фрис (Verfahren zur Herstellung von Oximen aliphatischer und cycloaliphatischer Ketone. Müller Eugen, Metzger Horst, Fries Dorla). Пат. ФРГ 968055, 4.07.57

Доп. к пат. 958840 (см. пред. реф.). Развитие способа, описанного в пат. 958840, заключается в том, что вместо циклогексана применяют другие насыщ. алифатич. или алициклич. углеводороды [*n*-гептан, метилциклогексан или циклооктан (I)]. В 300 мл I при 20–25° и облучении реакционной смеси Hg-лампой мощностью 80 вт в течение 5 час. пропускают смесь NO и Cl<sub>2</sub> (мол. отношение 10:1). Зеленую реакционную смесь промывают 2 н. NaOH и сушат Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Непрореагировавший I отгоняют при 30–50 мм рт. ст., остаток, состоящий из бис-нитрозоциклооктана и 1-хлор-1-нитрозоциклооктана, нагревают 10 мин. при 140°, а затем многократно извлекают 2 н. HCl и 2 н. NaOH. Объединенные кислоты и щел. вытяжки нейтрализуют до pH 6–7 и многократно экстрагируют эфиром. Перегонкой выделяют почти чистый циклооктанооксим (II), т. пл. 37,5–39°; после кристаллизации из лигроиной т. пл. 40,5–41,5°. Выход II, считая за пропущенный Cl<sub>2</sub>, 30%. Образующийся при действии на I NO и Cl<sub>2</sub> 1-хлор-1-нитрозоциклооктан (побочный продукт) отгоняют в вакууме, растворяют в этилацетате и гидрируют над PtO при обычных т-ре и давлении, р-р извлекают 2 н. HCl. Из кислого экстракта выделяют II, т. пл. 37–38,5°, выход 85%. Из метилциклогексана получают с выходом ~40% смесь оксимов 1-метилциклогексана-2, 1-метилциклогексана-3 и 1-метилциклогексана-4, т. кип. 104°/15 мм. Из смеси 1-метил-2-хлор-2-нитрозо-, 1-метил-3-хлор-3-нитрозо- и 1-метил-4-хлор-4-нитрозоциклогексана, которую отгоняют в вакууме от смеси изомерных бис- (нитрозо-1-метилциклогексанов), получают смесь изомерных 1-метилциклогексанооксимов, т. кип. 92–94°/3 мм, *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4918; из *n*-гептана получают смесь изомерных оксимов гептанона-2, гептанона-3 и гептанона-4, т. кип. 96–98°/17 мм. При обработке получаемой в качестве побочного продукта смеси изомерных бис- (нитрозо-*n*-гептанов) получают смесь указанных гептананооксимов, т. кип. 90–91°/13 мм, *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4498. Некоторые из получаемых оксимов или их смеси могут являться полупродуктами для полиамидных смол. Б. Фабричный

40609 П. Получение *о*-циклогексилциклогексиламина наряду с циклогексиламином. Штихот (Verfahren zur Herstellung von *o*-Cyclohexylcyclohexylamin neben Cyclohexylamin. Stichoth Otto) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 960277, 21.03.57

Указанные в-ва получают каталитич. восстановлением *о*-циклогексилденциклогексана (I) при 100–200° в присутствии NH<sub>3</sub>. Вместо чистого I пригодна хвостовая фракция (ХФ) с т. кип. 200–250°, получаемая при перегонке циклогексанола, синтезируемого дегидрированием циклогексанола. Эта ХФ содержит, кроме I, *о,о'*-бис- (циклогексилден)-циклогексанон, циклогексанол, углеводороды и продукты конденсации. Катализаторами являются: скелетный Ni, скелетный Co и Ni, осажденный на носителе (напр., пемза); непригодны Cu, Pr, Pt-чернь, Ru и скелетное Fe. Процесс можно проводить в жидкой или газовой фазе, условия подбирают в зависимости от состава ХФ. При равных кол-вах I и NH<sub>3</sub> давлении H<sub>2</sub> 200 ат и 140–150° получают лишь немного циклогексиламина (II), если берут 0,3 ч. NH<sub>3</sub> на 1 ч. I, то получают продукт, содержащий 35–40% II. В газовой фазе при 1 ата и применении 10 л H<sub>2</sub> и 10 л NH<sub>3</sub> на 1 г I при 180° получают исключительно *о*-циклогексилциклогексиламин

(III). В автоклав емк. 300 л вносят 60 кг ХФ (т. кип. 200–260°, кетонное число 232), 3 кг скелетного Ni, нагнетают 60 кг NH<sub>3</sub> и затем H<sub>2</sub> до давл. 200 ат и постепенно нагревают при перемешивании. При 135° за 1 час поглощение H<sub>2</sub> почти заканчивается, смесь нагревают еще 2 часа при 150°. Дальнейшей обработкой получают 60 кг продукта, который разгоняют при 14 мм. Получают 5,5 кг фракции с т-рой кипения до 132°, состоящей из воды, II и углеводородов; 44 кг фракции с т. кип. 132°, состоящей из 95% III; 1,6 кг фракции, кипящей до 133°, и 9 кг остатка. Повторная перегонка основной фракции при 131°/12 мм дает чистый III. Применяя в этих же условиях лишь 18 кг NH<sub>3</sub>, получают 21 кг II и 24 кг III. Над 5 л катализатора, приготовленного нанесением на пемзу ~10% NiCO<sub>3</sub> и 10% 50%-ного водн. Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> и восстановлением при 300°, пропускают при 180° ежечасно смесь 250 л H<sub>2</sub> и 75 л NH<sub>3</sub>, содержащую 20 г ХФ, и получают продукт, содержащий 75% III. 20 кг ХФ, содержащей 73% I, смешивают в автоклаве с 1 кг скелетного Co и 18 кг жидкого NH<sub>3</sub>, нагнетают H<sub>2</sub> до ~150 ат, постепенно нагревают до 150–160° и после многочасового перемешивания (до прекращения поглощения H<sub>2</sub>) обрабатывают, как описано выше, получая 10 кг 94,5%-ного III, немного II и 2 кг высококипящих в-в. II и III являются полупродуктами для получения инсектицидов, красителей и пластич. масс.

В. Оноприенко

40610 П. Пиролиз органических соединений. Андерсон (Pyrolysis of organic compounds. Anderson John Lynde) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2756239, 24.07.56

Пиролизом ароматич. в-в или гетероциклич. в-в, обладающих ароматич. свойствами (эти соединения должны иметь CH<sub>3</sub>- и C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-группы, которые связаны с двумя атомами С ядра, отделенными один от другого двумя другими атомами С ядра), при 725–900°, лучше 800–825°, получают в-ва хиноидной или хиноидоподобной структуры с двумя метиленовыми группами, связанными с двумя углеродными атомами ядра (образуется система с сопряженными С=С-связями). При пиролизе давление может быть различным, но лучше ≤ 20 мм рт. ст., напр. 0,001 мм рт. ст. Время пиролиза зависит от т-ры и давления; при указанной т-ре и давл. 0,001 мм рт. ст. время р-ции ~ 1 сек.; более высокое давление требует увеличения времени р-ции. Процесс ведут в реакторе из жаростойкого стекла, кварца или инертного металла. Для лучшего теплообмена в реактор помещают гранулированный наполнитель. Продукты р-ции удается выделить в виде мономеров только при быстром охлаждении после пиролиза до т-ры ниже –50°; продукт пиролиза *n*-этилтолуола не выделен в мономерном состоянии даже при охлаждении жидким N<sub>2</sub>. 1 мл *n*-этилтолуола перегоняют при давл. ~0,001 мм рт. ст. через нагретую до 800° кварцевую трубку длиной 285 мм и диам. 25 мм, заполненную кварцевой насадкой. Продукты пиролиза охлаждаются в ловушке (Л) при т-ре жидкого N<sub>2</sub> и образуют твердый поли-*n*-ксилилен, идентичный продукту пиролиза *n*-ксилола. 1 г 5-этил-2-метилтиофена пропускают 30 мин. через трубку при 825° и давл. <0,001 мм. В 1-й Л, охлаждаемой жидким N<sub>2</sub>, собирают конденсат, который затем перегоняют во 2-ю Л, охлаждаемую жидким N<sub>2</sub>, а из нее — в 3-ю Л. После перегонки в 1-й Л остается немного темного твердого в-ва и в каждой Л — немного бесцветного твердого остатка. При т-ре ~20° продукт быстро полимеризуется в поли-2,5-диметилен-2,5-дигидротиофен; прессованием полимера можно получить прочные пленки. Пиролизом 5-этил-2-метилпиридина и полимеризацией образующегося мономера получен поли-2,5-диметилен-2,5-дигидропиридин. Указанному процессу



могут быть подвергнуты 5-этил-2-метилпиррол, 1-этил-4-метилнафталин, 5-этил-8-метилхинолин. Мономерные продукты служат промежуточными в-вами, напр. для полимеризации, для получения моно- и дигалоидных производных присоединением галоидоводорода или галоида в положения 1 и 6, для получения циклич. димеров при нагревании с ингибиторами полимеризации. Полимерные продукты могут использоваться как пластич. массы, покрытия или связующие в-ва.

И. Шалавина

**40611 П.** Получение ароматических углеводородов из газообразных олефиновых углеводородов. Цуцуми, Тамура [Санью когё кабусики кайся]. Японск. пат. 1131, 17.02.56

Применяют воздействие высокой т-ры и давления при однократной или многократной циркуляции газов. Так как реакционная способность пропилена, бутилена и других высших олефинов больше, чем реакционная способность этилена (I), то процесс проводят в 2 стадии. 1-ю стадию проводят при 750—850°, превращая пропилен, бутилен и высшие олефины в тяжелые масла, которые отделяют; непрореагировавшие газы, главным образом I, нагревают до 850—900° в присутствии  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  на алюмосиликате. В результате р-ции образуются ароматич. углеводороды (УВ), главным образом  $\text{C}_6\text{H}_6$ . Газ, полученный пиролизом легких фракций нефти (т. кип. 150—250°), содержащий 21,8% высших олефинов и 22,2% I, пропускают через кварцевую трубку диам. 1 см со скоростью 10 л/час при т-ре 1-й стадии 800° и 2-й стадии 850°; на 2-й стадии применяют катализатор, приготовленный добавлением 2—5%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  к алюмосиликатному катализатору (содержание Al 10—15%); получают из 10 л газа 4,3 мл масла, из них 1,38 мл тяжелого масла и 2,92 мл легкого масла. Перегонкой 17 мл легкого масла получают 12,8 мл фракции с т. кип. 78—82°,  $n_D^{20}$  1,501 (чистый  $\text{C}_6\text{H}_6$ ), выход 79% от общего кол-ва смеси УВ; последующие фракции состоят из толуола и ксилола; тяжелое масло представляет собой фракции УВ с т. кип. > 200°.

В. Каратаев

**40612 П.** Дегидратация диметилфенилкарбинолов. Джорис (Dehydration of dimethyl phenyl carbipols. Joris George G.) [Allied Chemical & Dye Corp.]. Пат. США 2756262, 24.07.56

Дегидратацию диметиларилкарбинолов (I) (арил — незамещ. фенил или фенил, имеющий в качестве заместителей алкил, аралкил, галоидалкил, галоид, OH и др.) проводят в жидкой фазе в присутствии растворенного  $\text{SO}_2$  (0,05—5 ч.  $\text{SO}_2$  на 1000 ч. I) при т-ре от ~ 100° до т-ры кипения I. Желательно присутствие воды, так как она замедляет побочные процессы, напр. димеризацию образующегося винилового соединения. Для уменьшения полимеризации в реакционную массу добавляют ингибитор полимеризации. По окончании дегидратации или непрерывно во время ее при обычном или повышенном давлении из реакционной массы отгоняют продукт р-ции в виде азеотропа с водой.  $\text{SO}_2$  отгоняется вместе с водой. Воды слой отделяют от органич. и возвращают в процесс для повторного использования катализатора. Дегидратацию могут быть подвергнуты диметилфенилкарбинол (II), диметил-*n*-метилфенилкарбинол, диметилхлорфенилкарбинол, диметилдихлорфенилкарбинол и аналогичные в-ва. К продукту окисления кумола (III) воздухом в присутствии  $\text{PbO}_2$ , содержащему 90% II, 7%  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$  (IV) и 3% непрореагировавшего III, добавляют 0,2%  $\text{SO}_2$  и выдерживают при 110°. Через 30 мин. продукт содержит (в %): 61 α-метилстирола (V), 26 II, 7 IV и 3 III; через 90 мин. продукт содержит 83 V, 7 IV, 3 III, 7 неидентифицированных в-в; через 2 часа продукт содержит 70 V, 7 IV, 3 III, 10 неидентифицированных в-в и 10 димера V. И. Шалавина

**40613 П.** Каталитическое гидрирование продуктов расщепления кумола (Verfahren zur katalytischen Hydrierung des Gemisches aus der Cumolhydroperoxyd-Spaltung) [Rütgerswerke A.-G.]. Пат. ФРГ 961079, 04.04.57

α-Метилстирол (I), содержащийся в смеси продуктов расщепления гидроперекиси II (II — кумол), гидрируют до II над Ni-катализатором на носителе, содержащем ≥ 9% Ni, при т-ре < 100°. Присоединение  $\text{H}_2$  к ароматич. ядру при этом не происходит. К р-ру 29 ч.  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  в 200 ч. воды добавляют 100 ч. крупнозернистого силикагеля. К нагретой смеси прибавляют 14,8 ч.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , осадок фильтруют, многократно промывают теплой водой, сушат 12 час. при 100°, а затем восстанавливают в токе  $\text{H}_2$  4 часа при 350°. На 1 ч. катализатора, помещенного в печь для гидрирования, пропускают под давл. 85—90 ат и 53° 8 ч. смеси, содержащей ~ 10% I и ~ 90% II. Во время гидрирования поддерживают т-ру 50—60°. Полученный продукт содержит ≤ 0,1% I,  $n_D^{20}$  1,4912. Приведены схема и описание установки для непрерывного гидрирования I при нормальном или повышенном давлении  $\text{H}_2$ .

А. Волынский

**40614 П.** Получение 2-хлор-*m*-ксилола хлорированием *m*-ксилол-4,6-дисульфокислоты. Энгельберц (Verfahren zur Herstellung von 2-Clor-m-xylole durch Chlorieren von m-Xylol-4,6-disulfonsäure. Engelbertz Paul) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 965228, 6.06.57

*m*-Ксилол-4,6-дисульфокислоту (I) в 35—45% водн.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в присутствии HCl (0,1—1,5 объемн. ч. HCl крепостью 24° Bé на 1 вес. ч. I) обрабатывают при 20—45° (лучше при 30—35°) р-ром NaOCl. Введением при 160—185° воды или водяного пара сульфогруппы отщепляются и из сферы р-ции непрерывно удаляется 2-хлор-*m*-ксилол (II), выход ~ 70%. 406 ч. чистого *m*-ксилола (III) обработкой ~ 650 г олеума, содержащего ~ 20% свободного  $\text{SO}_3$ , при 75—120° превращают в I. Реакционную смесь, охлажденную до 100°, выливают на 1 кг льда. После добавления 250 мл конц. HCl в разб. р-р дисульфокислоты прибавляют по каплям в течение 5 час. при 30—35° 300 мл р-ра NaOCl, содержащего 11,7% активного Cl. Хлорирование заканчивают после дополнительного размешивания (1 час при 30—35°). Смесь при размешивании и отгонке воды постепенно нагревают до 160°. Непрерывным прибавлением воды при 160—185° отщепляют сульфогруппы, при этом из сферы р-ции удаляется продукт расщепления. Получают ~ 118—120 г неочищ. II. Фракционной разгонкой в вакууме освобождаются от III и от высокохлорированных в-в. Получают ~ 80—82 г II, т. заст. —36,2°. Вернувшийся из р-ции III хлорируют снова. Способ пригоден для технич. получения II.

Я. Данюшевский

**40615 П.** Получение ω-фторанизолов. Шерер, Хан (Verfahren zur Herstellung von in ω-Stellung fluorierten Anisolen. Scherer Otto, Han Helmuth) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 1000393, 19.06.57

ω-Фторанизолы получают, обрабатывая ω,ω,ω-трихлоранизол или уже частично фторированный продукт при 120—200° и повышенном давлении технич. HF, содержащим ≤ 2% воды. 500 г *n*-хлор-ω,ω,ω-трихлоранизола нагревают в Fe-автоклаве до 120—160° с 240 г технич. безводн. HF. Быстро поднимающееся до 40—50 атм давление поддерживают 3 часа на этом уровне, медленно выпуская через вентиль образующийся HCl; быстрое падение давления указывает на конец фторирования. Продукты р-ции выливают на лед и перегоняют с паром. Перегонкой выделяют 327 г *n*-хлор-ω,ω,ω-трифторанизола, т. кип. 143—144°. Кроме того, получают немного частично фторированных соедине-

продуктов  
catalytischen  
hydrogenation  
FRG 961070

продуктов  
, гидриро-  
е, содержа-  
вание  $H_2$  в  
р-ру 20 ч.  
ушности  
яют 14,6 ч.  
но прома-  
затем вос-  
1 ч. ката-  
лизатора, про-  
д, содержа-  
вания под-  
дукт содер-  
а и окисле-  
ния I при

Вольфганг  
процесс  
ерц (Ver-  
ol durch  
Engel-  
n, vormals  
3, 6.06.57  
—45% —  
объемн. ч.  
абатывают  
Cl. Введе-  
а сульфог-  
сперывни  
%. 106 г  
с олеума  
—120° пре-  
енную до  
ия 250 мл  
авляют по  
ра NaOCl  
вание за-  
ешивания  
и отгон-  
ерывни  
г сульфог-  
продукт  
очниц. II  
даются от  
от ~80°  
и III хло-  
получения  
ошевский  
ер, Хан-  
ung fluo-  
eilmu)  
Lucius &

и, в основном  $n$ -хлор- $\omega, \omega, \omega$ -дифторхлоранизол, т. кип. 182—183°, который используют в следующей операции. Описано получение 2,4-дихлор- $\omega, \omega, \omega$ -дифторхлоранизола, т. кип. 210—211° из 2,4-дихлор- $\omega, \omega, \omega$ -трихлоранизола и 2,4-дихлор- $\omega, \omega, \omega$ -трифторанизола, т. кип. 175—176° из 2,4-дихлор- $\omega, \omega, \omega$ -трифторанизола. Полученные в-ва можно использовать как полупродукты, напр. для синтеза красителей. Н. Дабагов

40616 П. Получение фторсодержащих непредельных соединений. Бир, Фриц (Verfahren zur Herstellung fluorhaltiger olefinischer Verbindungen. Bier Gerhard, Fritz Hermann) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brünig]. Пат. ФРГ 1006852, 26.09.57

Металлорганическими соединениями общей ф-лы  $RM$  ( $M$ —Li, Na или K, а R—алифатич., циклоалифатич. или ароматич. радикал, который может содержать также галоген, O, S, N, P) действуют на фторолефины, имеющие атом F у атома C с двойной связью или у соседнего атома C ( $CH_2=CHF$ ,  $CH_2=CF_2$ ,  $CF_2=CHF$ ,  $CF_2=CF_2$ ,  $CFCl=CH_2$ ,  $CHF=CHCl$ ,  $CHF=CHF$ ,  $CF_2=CHCl$ ,  $CFCl=CHF$ ,  $CF_2=CCl_2$ ,  $CFCl=CFCl$ ,  $CF_2=CFCl$ ,  $CF_3=CH_2$ ,  $CF_3CF=CF_2$ , F- и Cl-замещ. пропилены, F-содержащие бутилены,  $CF_3CF_2CF=CF_2$ ,  $CF_3CF=CFCF_3$ , изо- $C_4F_6$ , высшие F- и Cl-содержащие олефины, напр. продукты пиролиза фторотена и тефлона, F-содержащие виниловые эфиры и стиролы). 1,5 ч. 1,3 н. р-ра  $C_6H_5Li$  в эфире и 2,3 ч. безводн.  $CF_2=CFCl$  встряхивают 17 час. в запаянной трубке при 50°. Получают 1,5 ч. 1-фенил-1,2-дифтор-2-хлорэтилена, т. кип. 175—176°. Это же в-во получают, пропуская  $CF_2=CFCl$  в 1 н. эфир р-р  $C_6H_5Li$ .

40617 П. Получение 1-хлорметил-2,3,4-триалкоксибензолов. Денгель (Verfahren zur Herstellung von 1-Chlormethyl-2,3,4-trialkoxybenzolen. Dengel Ferdinand) [Knoll A.-G. Chemische Fabriken] Пат. ФРГ 960992, 28.03.57

В насыщ. HCl-газом (I) бензольный или толуольный р-р триалкилового эфира II (II—пирогаллол) с одинаковыми или различными алкильными группами при быстром пропускании I и т-ре 15—25° медленно добавляют водн. р-р  $CH_2O$  или параформальдегид (III). Полученные 1-хлорметил-2,3,4-алкоксибензолы в виду их неустойчивости целесообразно обрабатывать, не перегоняя. В насыщ. при охлаждении I р-р 500 г кристаллич. триметилового эфира II в 2 л  $C_6H_6$ , свободно от тиофена, при сильном пропускании тока I и размешивании вносят в течение 1 часа 100 г III при 20—22°. Реакционную смесь выливают в ледяную воду. Из бензольного слоя, промытого водой, отгоняют р-ритель в вакууме на водяной бане (50°). Получают 2,3,4-триметоксибензилхлорид, выход 82%, с учетом вернувшегося из р-ции триметилового эфира II (30 г).

Аналогично из 500 г триэтилового эфира II в 2 л  $CH_3C_6H_5$  и 89,2 г III при т-ре ~10° получают 78% неочищ. 2,3,4-триэтоксисбензилхлорида или 80% с учетом вернувшегося исходного в-ва; из 171 г 1,3-диметокси-2-этоксисбензола (т. кип. 120°/10 мм) в 700 мл  $C_6H_6$  и 35,5 г III получают 78% неочищ. 2,4-диметокси-3-этоксисбензилхлорида или 81% с учетом вернувшегося исходного в-ва; из 88 г 1,3-диэтокси-2-метоксисбензола (т. кип. 122°/8 мм) в 350 мл  $CH_3C_6H_5$  и 57 г 30%-ного водн. р-ра  $CH_2O$  получают 66% неочищ. 2,4-диэтокси-3-метоксисбензилхлорида, считая на вошедший в р-цию эфир II. Полученные в-ва являются промежуточными продуктами в синтезе лекарственных в-в.

40618 П. Получение 6-бромметилсафролгидробромида. Фудзисава [Дзайдан ходэин няку сигэн кэн-кюсё]. Японск. пат. 7426, 15.10.55

6-бромметилсафролгидробромида (I) получают р-цией сафролгидробромида (II) с  $CH_2O$  и HBr-газом в среде

органич. р-рителя в присутствии  $ZnCl_2$ . К р-ру 40,5 г II в 80 мл дихлорэтана прибавляют 24 мл 30%-ного формалина (III) при 5—8°, насыщают смесь HBr-газом при перемешивании и выливают в 120 г льда. Органич. слой отделяют перегонкой, выделяют 37,6 г I, т. кип. 170—172°/5 мм. К р-ру 24 г II в 50 мл тетра-хлорэтана прибавляют 8 г безводн.  $ZnCl_2$  и 10 мл III, перемешивают при 3—7°, быстро насыщают HBr-газом и выливают в 150 г льда. Получают 22,3 г I. Из 48 г II в 80 мл  $CHCl_3$ , 24 мл III и 20 г  $ZnCl_2$  после насыщения HBr-газом обработкой реакционной смеси выделяют 44,6 г I.

В. Каратаев

40619 П. Получение фенола. Горис (Process for the preparation of phenol. Goris Johan R. H.) [Stamicarbon N. V.]. Пат. США 2735873, 21.02.56

$C_6H_5SO_3K$  (I);  $C_6H_5SO_3Na$  или их смесь растворяют при 85—100° до получения 65—75%-ного по весу р-ра, который при той же т-ре и перемешивании обрабатывают негашеной известью (II) в кол-ве  $\geq 1$  экв II на 1 моль сульфоната цел. металла, выпаривают при той же т-ре, не прекращая перемешивания, досуха, остаток гранулируют или прессуют в брикеты, шарики, таблетки и т. п. и обрабатывают водяным паром при 350—450°, предпочтительно при 400—420°. Положительно действуют на р-цию сульфоната с II добавки KCl,  $K_2SO_4$  и т. п. 100 г I растворяют при 85—100° в 50 г воды, добавляя при перемешивании 21,5 г II, сохраняя т-ру смеси. Полученную кашку выпаривают досуха при перемешивании и гранулируют. Гранулы нагревают при 400—420°, пропуская через него под атмосферным давлением перегретый пар с т-рой 420° в кол-ве 100 г/час на 300 г I и продолжают обработку паром некоторое время после достижения гранулами нужной т-ры. Р-ция протекает гладко без набухания и вспенивания реакционной смеси. Покидающие реактор пары конденсируют и из конденсата выделяют фенол (III). После пропускания пара в течение 1,5 часа конвертировано 98% I с образованием 44,6 г III, выход 95% (теор.). С  $C_6H_5SO_3Na$  (+30% KCl) в этих же условиях конверсия (после 2,5 часа пропускания пара) составляла 81%, а выход III 99%.

Я. Кантор

40620 П. Получение фенола. Эмте, Гроскинский, Клемпт (Verfahren zur Herstellung von Phenol. Emte Werner, Grosskinsky Otto, Klempt Walter) [Bergwerksverband zur verwertung von Schutzrechten der Kohlentechnik G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 959554, 7.03.57

Доп. к пат. ФРГ 938788 (см. РЖХим, 1957, 42373). Для повышения выхода фенола (I) парофазным окислением  $C_6H_6$  (II) воздухом или  $O_2$  в присутствии  $H_2$  по пат. 938788 т-ру (500—600°) и время пребывания газовой смеси в реакторе (0,5—5 сек., лучше 2 сек.) подбирают так, чтобы кол-во прореагировавшего II за 1 проход составляло 1—5% (лучше 2%). Газовую смесь перед возвращением в цикл освобождают от продуктов полимеризации и крекинга ( $CO_2$ , CO). В этих условиях выход I составляет 65—70% вместо 60%. Через пучок труб, покрытых эмалью, содержащей бор, нагреваемый в металл. бане до 600°, непрерывно пропускают газовую смесь, содержащую (в об.%) 42,4 II, 59,7  $H_2$  и 7,9  $O_2$  (? сумма > 100%. Ред.). Смесь находится в реакторе 2 сек., затем охлаждается в холодильнике до 20°, где конденсируется практически весь I и большая часть непрореагировавшего II. Конденсат перегоняют, II возвращают в цикл. Несконденсировавшийся газ очищают пропусканием через колонку с активным углем и вновь смешивают с парами II. При конверсии 2% выход I 70%, считая на израсходованный II.

К. Склобовский

40621 П. Получение 2,4,5-трихлорфенола. Паллуц, Штессун (Verfahren zur Herstellung von 2,4,5-



Trichlor-phenol. Pallutz Heinrich, Stessun Albert). Пат. ГДР 13596, 26.07.57

2,4,5-трихлорфенол (I) получают из смеси изомерных трихлорбензолов (II), получаемой дегидрохлорированием смеси изомерных гексахлорциклогексанов (после отделения  $\gamma$ -изомера). II хлорируют до смеси изомерных тетрахлорбензолов (III) и обработкой алифатич. спиртом отделяют нерастворимый 1,2,3,4-тетрахлорбензол (IV) от р-ра остальных изомеров. IV превращают затем в I нагреванием со спирт. р-ром гидроокиси щел. металлов (иногда под давлением); избыток щелочи  $\sim 50\%$ . Хлорирование удобно проводить в присутствии металлич. Fe при 110—120°. Полученную смесь III при т-ре хлорирования без охлаждения или дополнительной обработки вводят в спирт (напр.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) и смесь нагревают до кипения. Осадок IV отфильтровывают или отфильтровывают. При этом выделяется технически чистый IV, поэтому получаемый из него во 2-й стадии I свободен от других изомеров. В 1 объеме. ч. технич. II при 115° вводят  $\text{Cl}_2$  в теоретически необходимом кол-ве для получения III и при интенсивном размешивании продукт р-ции прилипают в сосуд, снабженный обратным холодильником, к 3 объемам. ч.  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Смесь кипятят непродолжительное время, отфильтровывают IV на фильтр-прессе и 2 раза промывают равным кол-вом холодного  $\text{CH}_3\text{OH}$ , выход IV 52%. При повторном получении продукта промывной  $\text{CH}_3\text{OH}$  вновь употребляют для отделения IV. Израсходованный  $\text{CH}_3\text{OH}$  может быть регенерирован перегонкой. 1 вес. ч. IV нагревают с р-ром 0,6 вес. ч. NaOH в 3 объемах. ч.  $\text{CH}_3\text{OH}$  (4 часа при 160°). Смесь разбавляют водой, отгоняют  $\text{CH}_3\text{OH}$ , остающийся щел. р-р фенолята смешивают с необходимыми кол-вом разб., минер. к-ты и перегоняют в вакууме неочищ. I, выделяющийся в виде нижнего слоя. Получают I с т. пл. 65—66° в кол-ве 70 вес.% от IV; I применяется как полупродукт для получения 2,4,5-трихлорфеноксисукусной к-ты, являющейся гербицидом.

Л. Антик

40622 П. Получение циклогексилзамещенных фенолов. Бинапфль (Verfahren zur Herstellung von cyclohexylsubstituierten Phenolen. Binapfl Josef) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 960198, 21.03.57

Фенолы в присутствии водоотнимающих средств, напр. активной отбельной земли ( $\text{O}_3$ ), при 100—200° (лучше при 140—190°) и возможно при повышенном давлении, обрабатывают 1- $\Delta^1$ -циклогексенилциклогексано-2 (I) или смесью изомеров I и 1-циклогексиденциклогексано-2 (отход при получении циклогексанола и циклогексанола из циклогексилamina). Смесь из 260 г I, 800 г  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  (II) и 100 г  $\text{O}_3$  в железном автоклаве емк. 2 л нагревают при размешивании 10—12 час. при 175—180°, в конце процесса устанавливается давл. 7—8 ат. После охлаждения давление падает до нормального, весь образовавшийся вначале циклогексен полностью расходуется. Реакционную массу после добавления 280 г р-рителя, напр. смеси ксилолов, размешивают, затем отфильтровывают  $\text{O}_3$ . Фракционной дистилляцией фильтрата получают следующие фракции: а) т-ра кипения до 138°/755 мм, 18 г воды и 230 г смеси ксилолов; б) т. кип. 80—100°/12 мм, 479 г II; в) т. кип. 100—110°/12 мм, 122 г смеси II и I (20 г); г) т. кип. 110—160°/12 мм, 64 г II, 21 г I и 18 г циклогексилфенола; д) т. кип. 125—135°/1 мм, 277 г циклогексилфенола (смесь о- и п-изомеров) с т. заст. 80,7°; остается 12 г смолы. Вернувшиеся исходные в-ва из фракций «б», «в» и «г» употребляют в следующую загрузку. Аналогично из 946 г м-крезола (III) после соответствующей обработки получают фракции: т-ра кипения до 120°/750 мм, 15 г воды и 230 г смеси ксилолов; т. кип. 100—120°/20 мм,

710 г III; т. кип. 120—175°/18 мм, 59 г промежуточного отгона (III и I) и смесь 1-окси-3-метил-4-циклогексилбензола с 1-окси-3-метил-6-циклогексилбензолом; т. кип. 175—230°/15 мм, 313 г смеси 1-окси-3-метил-4-циклогексилбензола с 1-окси-3-метил-6-циклогексилбензолом; остается 35 г смолы. Я. Данюшевский

40623 П. Непрерывное окисление ненасыщенных соединений. Фунабаси, Бан, Найто (Танасакорё косо кабусики кайся). Японск. пат. 4771, 03.08.54 [Chem. Abstrs, 1955, 49, № 16, 10682h (англ.)]

Смесь изосафрола и нефтяного р-рителя вводят в озонатор. Р-ритель и непрореагировавшее в-во возвращают из верхнего слоя на рециркуляцию. Озонид из нижнего слоя подают в сосуд, где он разлагается на к-ту или альдегид. Аппаратуру можно использовать для озонирования изовгенола, метоксиизовгенола или анетолоа. Приведена схема процесса.

В. Шарф  
40624 П. Получение п-нитробензальдегида. Хаупт, Каупп (Verfahren zur Herstellung von p-Nitrobenzaldehyd. Hambst Erich, Kaupp Josef) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 956497, 17.01.57

п-Нитробензальдегид (I) получают из легкодоступного  $n\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}$  (II) многократным кипячением 2—40 вес. ч. II с 15—20%-ной  $\text{HNO}_3$ . Продукт очищают перекристаллизацией из водн. или водно-спирт. р-ра карбоната или бикарбоната щел. металла (лучше  $\text{NaHCO}_3$ ); подкислением маточного р-ра выделяют  $n\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{COOH}$  (III). Окислитель можно многократно использовать без регенерации, процесс может быть непрерывным. 2096 г 18,7%-ной  $\text{HNO}_3$  и 86 г (4 вес.%) II, т. пл. 68—72°, кипятят 24—30 час., пока не получится гомог. р-р. По охлаждении продукт отфильтровывают, промывают 2—3 раза холодной водой, получают 80 г зеленых игл, которые кипятят несколько часов с 6 л дистил. воды и 5 г  $\text{NaHCO}_3$ ; в случае необходимости добавляют  $\text{NaHCO}_3$  и воду до растворения игл и охлаждают р-р. Осадок отсасывают и промывают холодной водой, получают 55 г (73%) желтоватых или зеленоватых игл I, т. пл. 106°, а из фильтрата осаждают конц.  $\text{HCl}$  13,5 г (16%) III, т. пл. 230—235°. Применяя для перекристаллизации р-р 5 г  $\text{NaHCO}_3$  в 100 мл воды и 150 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$ , получают I с выходом 70,5% и III с выходом 18%. 86 г II, т. пл. 70—73°, кипятят 5,5 часа с 2100 г 30%-ной  $\text{HNO}_3$ , получают 43 г I, т. пл. 105°, и 22 г III. В. Онопреница

40625 П. Способ получения бензолкарбоновых кислот и их производных (Method of producing benzene carboxylic acids or derivatives thereof) [Imhausen u Co., Ges.]. Англ. пат. 730474, 25.05.55

Доп. к англ. пат. 727989 (см. РЖХим, 1957, 402576). Аликлароматич. спирты, не образующие при окислении ароматич. к-т, превращают сначала в их более легко окисляющиеся функциональные производные, которые затем окисляют до бензолкарбоновых к-т. Хлорметилтолуол гидролизуют обработкой щелочью и кипячением полученной смеси с  $\text{CH}_3\text{OH}$  или водой превращают в метилбензилметилый или диксилавоый эфир соответственно. При окислении этих эфиров получают толуиловую к-ту и некоторое кол-во дикарбоновой к-ты. п-Толуиловый спирт ацилированием ( $\text{CH}_3\text{CO}$ )<sub>2</sub> превращают в соответствующий ацетат, дающий при окислении толуиловую и п-оксиметилбензойную к-ты. В качестве пригодных для окисления в-в указаны также другие простые эфиры ароматич. спиртов с алифатич. спиртами и сложные эфиры ароматич. спиртов с алифатич. к-тами. В. Уфимцев

40626 П. Получение сложных эфиров оксикарбоновых кислот. Фальтингс (Verfahren zur Herstellung von Oxyarylcarbonsäureestern. Faltings Karl) [Riedel-de Haën A.-G.]. Пат. ФРГ 957574, 7.02.57

Указанные эфиры получают с выходом ~100%, действуя на ароматич. оксикислоты спиртами в присутствии  $\text{HNO}_2$  и удаляя образующуюся воду. 345 г салициловой к-ты (I) нагревают с 440 г  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  (II), полученного брожением, и 15 г  $\text{HNO}_2$ , пока отщепляющаяся вода не отгонится с избытком II (190 г). Перетонкой остатка (т-ра жидкости не должна превышать 150°) получают 500 г амилевого эфира I. К кубовому остатку прибавляют 345 г I и 440 г II, смесь перерабатывают, как описано выше. Получают 520 г амилевого эфира I и 190 г II.

**40627 П. Выделение фталевого ангидрида из его смесей с воздухом путем абсорбции.** Хенглейн, Фальбезанер (Verfahren zur Gewinnung von Phthalsäureanhydrid aus Gemischen mit Luft durch Absorption. Henglein Friedrich, Falbesaner Egon). Пат. ФРГ 965232, 6.06.57

Фталевый ангидрид (I) выделяют из его смесей с воздухом путем жидкофазной абсорбции в конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при 70–120°. Р-р, насыщ. I, охлаждают до 20–30°, причем I выделяется количественно. Воздух, нагретый до 150° и содержащий 34 г I на 1 м<sup>3</sup> воздуха, пропускают со скоростью 100 л/час через сосуд, содержащий 100 г конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (d 1,835). Абсорбцию ведут 4 часа при 90°. Содержание I в выходящем воздухе < 0,8 г/м<sup>3</sup>. Приведены данные о растворимости I в конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при 35–108,5°.

**40628 П. Получение терефталевой кислоты.** Шенк, Нинбург (Verfahren zur Herstellung von Terephthalsäure. Schenk Walter, Nienburg Hans) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 961081, 4.04.57

Терефталевую к-ту (I) получают нагреванием солей бензолкарбоновых к-т (II) при повышенном давлении  $\text{CO}_2$  и выделяют из продуктов р-ции (ПР) обработкой водн. р-ра отфильтрованных ПР под давлением  $\text{CO}_2$  (5–50 ат) при нагревании. Выпавшую I выделяют в атмосфере  $\text{CO}_2$ . В маточный р-р добавляют II, отгоняют р-ритель, и остаток используют повторно. Р-р 240 ч. ПР (получен нагреванием 242 ч. ди-К-фталата при 405° под давлением  $\text{CO}_2$  24 ат в присутствии  $\text{Zn}$  пыли и растворением в 500 ч. воды) отфильтровывают от катализатора и перемешиваемый фильтрат при ~20° обрабатывают  $\text{CO}_2$  под давл. 20 ат.  $\text{CO}_2$  подают до тех пор, пока давление не перестанет падать. Осадок отделяют на нутч-филт্রে под давлением  $\text{CO}_2$ , промывают горячей водой и высушивают. Получают 160 ч. I, достаточно чистой для получения синтетич. волокон. Фильтрат соединяют с промывными водами, добавляют 145 ч. фталевого ангидрида, упаривают, высушивают остаток при 180° и получают 238 ч. ди-К-фталата, который может быть превращен в I. Приведено еще два аналогичных примера с применением в качестве р-рителя разб.  $\text{CH}_3\text{OH}$ .

**40629 П. Получение гликолевых эфиров терефталевой кислоты.** Биллика (Verfahren zur Herstellung von monomeren Terephthalsäureglykolestern. Billika Harry R.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. ФРГ 1001252, 4.07.57

Дигликолевые эфиры терефталевой к-ты или их смесь с гликолевыми эфирами других дикарбоновых к-т получают переэтерификацией при 110–260° диалкиловых эфиров терефталевой к-ты или их смеси с диалкиловыми эфирами других дикарбоновых к-т гликолями общей ф-лы  $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ , где  $n = 2-10$ , в присутствии тонкодисперсных гидридов Li, Na или Ca, взятых в кол-ве 0,005–0,3% от веса исходных эфиров. 100 г диметилтерефталата, 100 мл  $\text{OH}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$  и 300–500 мг  $\text{CaH}_2$  загружают в колбу емк. 300 мл, снабженную дистилляционной насадкой с прямым холодильником. При 115–120° начинает отгоняться  $\text{CH}_3\text{OH}$  и через 1,5–2 часа при т-ре ~200° переэтери-

фикация заканчивается. Рекомендуется непрерывное проведение процесса в аппарате, снабженном дистилляционной колонной с дефлегматором. В колонне по отдельным ее зонам поддерживают т-ру, постепенно повышающуюся от 160–170° в верхней зоне под дефлегматором, в которую вводят исходную реакционную смесь с катализатором, до 250° в кубе; т-ра в дефлегматоре 65°. Контроль за процессом ведут по кол-ву отгоняющегося  $\text{CH}_3\text{OH}$ .

**40630 П. N-нитрозо-N-алкиламиды ароматических дикарбоновых кислот.** Брэдли, Фуллер (N-nitroso-N-alkyl amides of aromatic dicarboxylic acids. Bradley Harris Walton, Fuller Mack F.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2754326, 10.07.56

N-нитрозо-N-алкиламиды - ароматич. дикарбоновых к-т (I) получают нитрозированием N-алкиламидов этих к-т, растворенных в  $\text{HNO}_3$  (конц-ия > 20%, лучше 30% и выше), неорганич. нитритом (в виде соли или конц. р-ра) при т-ре от -10° до 30° (лучше 5–20°). Миним. отношение кол-в  $\text{HNO}_3$  и N-алкиламида 5,7:1. К перемешиваемому р-ру 50 г N,N'-диметиламида терефталевой к-ты в 603 г 66%-ной  $\text{HNO}_3$  при 5–10° в течение 1,7 часа прибавляют р-р 69 г  $\text{NaNO}_2$  в 150 г воды и затем выдерживают 15 мин. при 5–10°. Продукт отфильтровывают, моют водой. Получают N,N'-динитрозо-N,N'-диметиламид терефталевой к-ты, т. разл. 118–120°. Аналогично получены N,N'-динитрозо-N,N'-диэтиламид терефталевой к-ты, т. разл. 90°, и N,N'-динитрозо-N,N'-диметиламид изофталевой к-ты, т. разл. 108°. I используются как газообразующие в-ва для резины, смол, пластич. масс, особенно для смесей поливинилхлорида с пластификаторами. При разложении I образуются нетоксичные в-ва без цвета и запаха.

**40631 П. Получение α-галондинитроацетофенонов.** Монро, Лонг (Preparation of alpha-halo-nitroacetophenones. Monroe Ezra, Long Samuel Wendell) [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2745876, 15.05.56

α-Галондинитроацетофеноны, в частности, α-бром-н-нитроацетофенон (I), являющийся исходным в-вом в синтезе хлорамфеникола, получают гидролизом и последующим окислением α-галондиметилнитробензилнитратов ф-лы  $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_2\text{X})\text{ONO}_2$  (II), где X — Cl или Br. II образуются при нитровании α-(галондиметил)-бензиловых спиртов или (1,2-дигалондтил)-бензолов. II гидролизуют постепенным нагреванием с конц.  $\text{HX}$  (> 1 моля  $\text{HX}$  на 1 моль II) до т-ры > 30° (лучше нагревать с ~50%-ной  $\text{HX}$  при т-ре ~50°); при употреблении разб.  $\text{HX}$  иногда проводят гидролиз при т-ре > 100°. Взамен  $\text{HX}$ , окисленной в процессе р-ции до  $\text{X}_2$  образующейся  $\text{HNO}_3$ , можно вводить в реакционную массу  $\text{HX}$ -газ. В процессе гидролиза нужную конц-ию  $\text{HX}$  можно поддерживать пропусканием восстановителя, напр.  $\text{SO}_2$ . Для лучшего контактирования массу перемешивают или вводят инертный р-ритель, напр.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . В последнем случае процесс может быть непрерывным. После гидролиза массу выливают в ледяную воду, отделяют α-(галондиметил)-нитробензиловый спирт (III), который промывают водой, кристаллизуют из галоидалканов ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , смеси  $\text{CCl}_4$  и  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) и затем окисляют (возможно окисление неочищ. III) обработкой р-ра 3 молей III в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или, лучше, в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  водн. р-ром 2 молей  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  в присутствии  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при т-ре < 100° (лучше < 50°) и перемешивания. α-Галондинитроацетофенон отфильтровывают от охлажд. реакционной смеси (предварительное разбавление смеси водой иногда повышает выход), промывают водой, сушат и кристаллизуют. К охлаждаемой льдом, перемешиваемой смеси 209 г 96%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 559 г смеси, состоя-





т-рах  $> 600^\circ$  и на очень активных катализаторах, избегают значительного дегидрирования до ароматич. УВ, поэтому возможно возвращать непрореагировавшие УВ в цикл, значительно повышая выход. Можно применять дициклопентадиен, тетрагидродициклопентадиен, декалин, его алкил- и арилпроизводные и пергидронафтацен. Смесь паров, полученную пропусканием перегретого водяного пара с т-рой  $300-350^\circ$  через нагретый до  $400^\circ$  тетрагидродициклопентадиен, вводят при  $615^\circ$  в трубу, загруженную катализатором (820 ч.  $ZnO$ , 80 ч.  $Al_2O_3$ , 50 ч.  $CaO$ , 50 ч.  $MgO$ , 30 ч.  $K_2CrO_4$ , 30 ч.  $K_2SO_4$ ), предварительно активированным воздухом при  $500-600^\circ$ . Пары охлаждают, отделяющуюся в ловушке темно-синюю кристаллич. массу растворяют в легком бензине, р-р встряхивают с разб.  $H_2SO_4$  (1:1) и разбавлением кислого слоя ледяной водой осаждают с выходом 5% I. После очистки получают темно-синие пластинки, т. пл.  $98^\circ$ . Аналогично дегидрированием дициклопентадиена при  $570^\circ$  получают зелено-голубой р-р, из которого при охлаждении льдом с помощью  $H_3PO_4$  отделяют I, выделяемый из кислого р-ра с выходом 1—1,5%. Пергидронафтацен дает зелено-голубой р-р, четким фракционированием которого отделяют головную фракцию, обогащенную I, который выделяется с выходом  $\sim 1\%$ . Из декалина получают темно-голубой р-р, из которого отгоняют исходный УВ, а остаток растворяют в пентане и хроматографируют на  $Al_2O_3$ , выделяя I с выходом  $\sim 1\%$ . 1-Метил и 2,6-диметилдекалины дают соответственно 1-метилазулен (выход  $\sim 1\%$ ) и 1,4-диметилазулен.

В. Онопрненко

**40637 П. Получение 2-амино- $\gamma$ -бутиролактона.** Ота (Мицубиси касэй когё кабусики кайся). Японск. пат. 2076, 19.04.54

К р-ру 47,1 ч.  $SnCl_2$  в 200 ч. конц.  $HCl$  постепенно прибавляют 15,7 ч. 2-ацетил-2-нитро- $\gamma$ -бутиролактона, смесь оставляют на 1 час., р-р разбавляют 200 ч. воды, пропускают  $H_2S$  и отфильтровывают осадок. Фильтрат концентрируют в вакууме, продукт перекристаллизовывают из спирта. Получают 9,2 ч. хлоргидрата 2-амино- $\gamma$ -бутиролактона, т. пл.  $198^\circ$ . Б. Ф.

**40638 П. Получение эфиров замещенных фуран-3-карбоновых кислот.** Шульце, Боберг (Verfahren zur Herstellung von substituierten Furan-3-carbonsäureestern. Schultze Georg Richard, Bobberg Friedrich). Пат. ФРГ 965408, 5.06.57

Na-соли аддуктов, получаемых из нитроолефинов и ацетоуксусного эфира, обрабатывают в водн. р-ре по одному из двух способов: а) осторожно подкисляют при  $20^\circ$  медленным пропусканием  $CO_2$  или продуванием воздуха через р-р, обработанный  $NH_4Cl$ ; б) подкислением на холоду  $HCl$  выделяет кристаллич. ацинитросоединения аддуктов, нагреванием которых в органич. р-рителях (спиртах) в присутствии  $NH_2CONH_2$  получают фурановые производные и  $N_2O$ . В суспензию из 30 г  $CH_3COCHNNaCOOC_2H_5$  (I) в 100 мл абс. эфира при охлаждении льдом и размешивании медленно прибавляют р-р 33 г 2-нитро-3-фенилпропена-2 в 250 мл эфира и перемешивают 1 час. Смесь встряхивают с 250 мл ледяной воды и через водн. слой пропускают 24 часа  $CO_2$ . Этиловый эфир 2,5-диметил-4-фенилфуран-3-карбоновой к-ты экстрагируют эфиром, экстракт перегоняют в вакууме; выход 48% (теор.). Водн. р-р Na-соли аддукта, получаемого из 60 г I в 100 мл абс. спирта и 66 г 2-нитро-3-фенилпропена-2 в 500 мл эфира, при  $0^\circ$  и размешивании подкисляют  $HCl$  и получают 85 г кристаллич. ацинитросоединения, т. пл.  $88^\circ$  (разл.). Кристаллы осторожно нагревают с 24 г  $N_2CONH_2$  в 200 мл  $CH_3OH$ . При  $55^\circ$  происходит бурное выделение газа и аддукт переходит в р-р. После нагревания в течение 15 мин. р-р обрабатывают 500 мл ледяной воды, масло экстрагируют эфиром,

р-ритель удаляют, остаток кипятят 2 часа в 150 мл конц.  $HCl$ . Продукт р-ции снова экстрагируют эфиром. Эфирный р-р промывают водой, р-ром  $NaHCO_3$ , снова водой и перегоняют. Получают этиловый эфир 2,5-диметил-4-фенилфуран-3-карбоновой к-ты, т. кип.  $112-114^\circ/0,6$  мм,  $n_D^{20}$  1,5390, выход 61%, считая на взятый I или 76% — на аддукт. Аналогично по способу „б“ из 60 г I и 73 г 3-нитро-4-фенилбутена-3 получают аддукт, т. пл.  $79^\circ$  (разл.), а затем этиловый эфир 2-метил-5-этил-4-фенилфуран-3-карбоновой к-ты, т. кип.  $116-118^\circ/0,6$  мм,  $n_D^{20}$  1,5328, выход 80%, считая на аддукт. Из 30 г I и 27 г 1-нитроциклогексена-1 по способу „б“ получают 21 г аддукта, т. пл.  $85^\circ$  (разл.), а затем этиловый эфир 2-метил-4,5,6,7-тетрагидрокумарон-3-карбоновой к-ты, т. кип.  $93^\circ/0,6$  мм,  $n_D^{20}$  1,4961, выход 88%, считая на аддукт. Эфиры замещ. фуран-3-карбоновых к-т могут применяться в качестве промежуточных продуктов.

Я. Данюшевский

**40639 П. Получение  $\delta$ -фурфуриденлевулиновой кислоты.** Бокстальер (Preparation of delta-furfurylidene levulinic acid. Bockstahler Theodor E.). [Rohm & Haas Co.]. Пат. США 2753358, 3.07.56

Усовершенствованный способ получения  $\delta$ -фурфуриденлевулиновой к-ты (I) состоит в р-ции 1 моля фурфурола с 3—5 молями щелочно-металлич. соли (лучше Na-соли) левулиновой к-ты при  $0-50^\circ$  (лучше  $15-30^\circ$ ) в присутствии насыщ. водн. щелочно-металлич. соли сильной минер. к-ты ( $NaCl$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $KCl$ ,  $K_2SO_4$ ), содержащего гидроокис щел. металла (лучше  $NaOH$  или  $KOH$ ) в кол-ве 0,5—4% (лучше 1—2%) от веса реакционной массы; соль I выпадает в осадок, ее отфильтровывают, отмыывают от побочных продуктов (напр.,  $\beta$ -изомера I) насыщ. р-ром  $NaCl$ . Соль I суспендируют в воде, I осаждают прибавлением сильной минер. к-ты (напр.,  $HCl$  или  $H_2SO_4$ ), отфильтровывают и, если нужно, перекристаллизовывают. Если р-цию проводят при т-ре  $> 50^\circ$ , то увеличивается образование  $\beta$ -изомера I и  $\beta,\delta$ -дифурфуриденлевулиновой к-ты. 580 г левулиновой к-ты при сильном перемешивании нейтрализуют р-ром 200 г  $NaOH$  в 750 мл насыщ. р-ра  $NaCl$ , прибавляют р-р 25 г  $NaOH$  в 100 мл насыщ. р-ра  $NaCl$  и затем — 40 г твердого  $NaCl$ . При  $25^\circ$  и перемешивании прибавляют 96 г фурфурола. Смесь перемешивают 1 час и фильтруют. Осадок промывают несколькими порциями насыщ. р-ра  $NaCl$ , затем суспендируют в воде и медленно прибавляют 200 мл 18%-ной  $HCl$ . Осадок отмывают водой от  $NaCl$  и сушат на воздухе. Получают I, т. пл.  $113^\circ$ , выход 70%. Высокая степень чистоты получаемой I позволяет использовать ее для превращения в себациновую к-ту.

И. Шалавина

**40640 П. Очистка тиофена.** Левитт (Process for the purification of thiophene. Levitt Leonard S.). Пат. США 2745843, 15.05.56

Способ очистки технич. тиофена (I), загрязненного в-вами с неприятным запахом, состоит в действии разб.  $HNO_3$  (конц-ия 1—16 н., лучше 4—8 н.),  $HNO_2$  или окислов N ( $N_2O_5$ ,  $N_2O_4$ ,  $N_2O_3$ ,  $NO_2$ ,  $NO$ ) на I при  $25-84^\circ$  до появления желтой окраски реакционной смеси. Время обработки зависит от конц-ии окислителя и т-ры: при встряхивании I с конц.  $HNO_3$  без нагревания достаточно 30 сек., с 12 н.  $HNO_3$  — несколько минут, с 8 н.  $HNO_3$  — 5—10 мин. или 1—2 мин. при нагревании на водяной бане. Увеличение времени обработки вызывает окисление I, а также образование моно- и динитротиофена. Смесь 50 г технич. I и 50 мл 4 н.  $HNO_3$  нагревают 3 мин. при  $80^\circ$  на водяной бане, после чего оба слоя приобретают желто-оранжевую окраску. Смесь выливают в холодную воду, органич. слой отделяют, промывают 30 мл 10%-ного р-ра  $Na_2CO_3$  и водой, сушат над  $CaCl_2$  и перегоняют при  $83,5-84,5^\circ$ . Получают 49,1 г чистого I.

И. Ш.



**40641 П. Получение 5,6-диалкоксиндолов. Плинигер** (Verfahren zur Herstellung von 5,6-Dialkoxy-indolen. Plieninger Hans) [Knoll A.-G. Chemische Fabriken]. Пат. ФРГ 963603, 9.05.57

2-амино- или 2-нитро-4,5-диалкоксифенилацетонитрил гидрируют в присутствии металлов VIII группы периодической системы, предпочтительно в присутствии скелетного Ni, желательно в среде органич. р-рителя при 10—100°, и давлении  $H_2 \leq 100$  атм. Если для гидрирования используют нитросоединения, то сначала восстанавливается нитрогруппа. 5 г 2-нитро-4,5-диметоксифенилацетонитрила в 100 мл этилацетата гидрируют над скелетным Ni, встряхивая смесь при 30—40° под давлением  $H_2$  70 атм. При р-ции образуется  $NH_3$ . Быстро окрашивающийся р-р отделяют от катализатора, тотчас упаривают и остаток перекристаллизовывают из спирта. Получают 5,6-диметоксиндол (I), т. пл. 155° (из сп.), выход I ~ 60%. Аналогично получают I гидрированием 2-амино-4,5-диметоксифенилацетонитрила (т. пл. 98°) над скелетным Ni в среде этилацетата при 1 ата и 55° или 80 атм и т-ре ~ 20°. Выход I 75%. Л. Антик

**40642 П. Способ получения производных октагидроизохинолина и полупродуктов. Халлербах** (Process for the manufacture of octahydroisoquinoline derivatives and intermediates therein. Hallerbach Joseph) [Hoffmann-La Roche Inc.]. Пат. США 2719150, 27.09.55

См. швейц. пат. 292079, РЖХим, 1955, 4697.

**40643 П. Селективное окисление азотсодержащих гетероциклических соединений. Наулин** (Selective oxidation of nitrogen-containing heterocyclic compounds. Nowlin Gene) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2749350, 5.06.56

Способ селективного окисления полиалкиламещ. гетероциклич. N-содержащих в-в (I), при котором окисляется только один алкил и получаются монокарбоновые к-ты алкиламещ. азотистых гетероциклов, состоит в действии 40—95%-ной  $HNO_3$  (лучше 55—65%-ной) на I в присутствии 0,5—15% (считая на I)  $SeO_2$  при 70—200° (лучше 100—150°) в течение 5—150 час. Обычно на 1 ч. I берут 5—20 ч. (лучше 7—15 ч.)  $HNO_3$ . В смесь во время р-ции или после ее окончания пропускают воздух со скоростью 1—10 объемн. ч. на 1 объемн. ч. реакционной смеси в 1 мин. или пропускают эквивалентное кол-во  $O_2$ ; обработка длится 0,5—5 час. По окончании р-ции можно частично или полностью отогнать  $HNO_3$ . Смесь нейтрализуют щелочью, напр. NaOH, прибавляют сульфат или ацетат Cu, осадок Cu-соли полученной монокарбоновой к-ты (к-та-II) отфильтровывают и суспендируют в воде (1 моль соли на 1 л воды). В нагретую суспензию при перемешивании пропускают  $H_2S$ . CuS отфильтровывают, упариванием фильтрата получают II. Эта же к-та может быть выделена превращением ее Cu-соли в Na-соль р-цией с NaOH, подкислением р-ра и охлаждением. Строение образующихся II зависит от структуры замещающих алкилов в I и их положения в ядре. Напр., если пиридиновое кольцо несет одинаковые алкилы, то алкилы, стоящие в положениях 2, 4 и 6 (положения A) окисляются предпочтительнее, чем стоящие в положениях 3 и 5 (B); если алкилы различны, но занимают равноценное положение, то способность к окислению уменьшается в ряду: трет- $C_4H_9 > \text{изо-}C_3H_7 > n\text{-}C_3H_7$  или  $C_2H_5 > CH_3$ . Радикалы  $C_2H_5$ ,  $n\text{-}C_3H_7$ ,  $n\text{-}C_4H_9$  в B (или A) окисляются предпочтительнее, чем  $CH_3$  в A (или B);  $C_3H_7$ , втор- $C_4H_9$ , втор- $C_5H_{11}$  в B (или A) окисляются предпочтительнее, чем  $C_2H_5$ ,  $n\text{-}C_3H_7$ ,  $n\text{-}C_4H_9$  и  $CH_3$  в A (или B); трет- $C_4H_9$  и др. в B (или A) — предпочтительнее, чем  $CH_3$ ,  $\text{изо-}C_3H_7$  и др. в A (или B). Если различные группы гомологич.

ряда, напр.,  $C_2H_5$  и  $n\text{-}C_4H_9$ , стоят не в равноценных положениях, то предпочтительнее окисляется группа, стоящая в A. Алкилы окисляются легче алкилов, алкилы — легче алкилов вне зависимости от их положения в ядре. 2-метил-5-этил-(III), 2-метил-4-этил-, 3-этил-4-метил-, 3,4-диметил-, 2-этил-3,5-диметил-, 2-винил-5-этил- и 4-этил-3-метилпиридины были окислены в 6-метилникотиновую (IV), 2-метилизоникотиновую, 4-метилникотиновую, 3-метилизоникотиновую, 3,5-диметилникотиновую, 5-этилникотиновую и 3-метилизоникотиновую к-ты, соответственно. Могут быть также окислены 2,4-диметил-, 2-этил-3,5-диметил-, 2-метил-5-винил-, 2-метил-4-винил-, 2-винил-5-бутил-, 2-винил-3-пентил-, 2-метил-5-этил-, 2-пентил-3,5-диметилпиридины, 2,3-диметил-, 2,4-диметил-, 2,3,4-триметилхинолины и др. Р-р 60,5 г III в 1000 мл 60%-ной  $HNO_3$  смешивают с 8 г  $SeO_2$  и нагревают при 115—120° и перемешивании 120 час. Затем через смесь 1 час пропускают воздух со скоростью 1 объемн. ч. его на 1 объемн. ч. смеси в 1 мин. Массу охлаждают и нейтрализуют 30%-ным NaOH до pH 6,4. Добавляют насыщ. р-р  $(CH_3COO)_2Cu$ . Осадок отфильтровывают, отмывают водой, затем ацетоном от непрореагировавшего III. Получают 113,9 г Cu-соли IV; выход 68%. Суспензию 10 г Cu-соли IV в воде кипятят, добавляют 30%-ный NaOH в таком кол-ве, чтобы полностью осадить Cu. Смесь фильтруют горячей. Добавлением разб.  $H_2SO_4$  фильтрат доводят до изоплотности точки (pH ~ 3,5), упаривают до объема 20 мл, приливают  $CH_3OH$ , отфильтровывают  $Na_2SO_4$ , фильтрат упаривают досуха. Остаток обрабатывают  $n\text{-}C_4H_9OH$ , отфильтровывают  $Na_2SO_4$ . Упариванием и охлаждением фильтрата выделяют 2,8 г IV, т. пл. 208—210°. И. Шалавина

**40644 П. Получение меламина. Кесс, Бриглеб** (Verfahren zur Herstellung von Melamin durch Erhitzen von Harnstoff. Kaess Franz, Briegleb Carl) [Süddeutsche Kalkstickstoff-Werke A.-G.]. Пат. ФРГ 960282, 21.03.57

Мочевину (I) нагревают в автоклаве при  $\geq 250^\circ$  в присутствии высококипящего инертного органич. растворителя или р-рителя, в частности тетра- или декагидронафталина или смеси 73% дифенилоксида с 27% дифенила; р-цию можно проводить и в присутствии солей гуанидина и под давлением  $NH_3$ . Продолжительность р-ции зависит от объема реактора и величины загрузки (5 мин. и более). По окончании р-ции отделяют инертную жидкость, из продукта р-ции отгоняют при 110° или отмывают водой образовавшийся  $(NH_4)_2CO_3$  (II); полученный меламин (III) перегоняют или перекристаллизовывают из воды. Преимущества применения инертной жидкости: 1) высокие выходы III, благодаря равномерному протеканию р-ции по всей массе без перегрева, вызывающих частичное дезаминирование III, и гомогенности реакционной массы (усиливаемой перемешиванием), способствующей р-ции; 2) нахождение I, II, III и продуктов дезаминирования (в случае их образования) во взвешенном состоянии, что облегчает разгрузку автоклава и позволяет проводить процесс непрерывно с применением реактора с впускным и выпускным вентилями. 200 ч. I и 200 ч. указанной смеси дифенила с дифенилоксидом нагревают в автоклаве в течение 30 мин. до 275° и выдерживают 15 мин. при этой т-ре (повышение давления до 165 атм). После охлаждения спускают избыточное давление, выгружают реакционную смесь, очищая одновременно стенки автоклава с помощью стального скребка от приставшей массы (в основном II), отсасывают инертную жидкость, промывают продукт р-ции  $CH_3OH$ , высушивают при 110° (одновременно улетучивается II) и получают 72,8 ч. бурого продукта, содержащего 86,6% III; выход 90%. Приведены примеры с применением: а) той же инерт-

ной смеси  $+NH_3$  или гуанидинкарбонат и б) декагидроафталина.

**40645 П. Получение меламин. Хитокатаи, Накадзима** [Сёва дэнко кабусики кайся]. Японск. пат. 4235, 22.06.55

Дициандиамида (I) или  $NCNH_2$  растворяют в жидком  $NH_3$  (II), при перемешивании вводят в автоклав (А), содержащий меламин (III), в котором проводят реакцию при 180—300°, отгоняют избыток II и выделяют полученный III. 100 кг I при 20° растворяют в 100 кг II, р-р пропускают через трубчатый подогреватель, нагревают до 120° и вводят в А со скребковой или пропеллерной мешалкой, содержащий 20 кг III, при сильном перемешивании нагревают ~2 часа при 200° и 50 ат, удаляют избыток II и выделяют 100 кг 97—99%-ного III. 100 кг I и 20 кг тонкорастертого III суспендируют в 100 кг II, нагревают до 100° и через распылитель вводят в А, содержащий 20 кг III, нагревают ~2 часа при 200° и 50 ат, получают 100 кг ~98%-ного III. 70 кг I растворяют в 70 кг II, нагревают до 90° и в течение 30 мин. при 90° пропускают через сборник, заполненный I и обогреваемый змеевиком, вводят в А, содержащий 20 кг III, нагревают ~2 часа при 200° и 50 ат, отгоняют II и выделяют 130 кг 97—99%-ного III.

С. Петрова

**40646 П. Получение меламин. Дистельдорф** (Verfahren zur Herstellung von Melamin. Disteldorf Josef) [Bergwerksgesellschaft Hibernia A.-G.]. Пат. ФРГ 955685, 10.01.57

Мочевину (I) нагревают при т-ре  $\geq 350^\circ$ , предпочтительно при 400—500° давл.  $\geq 60$  ат в присутствии ~0,1—5% (от веса I) тонкоизмельченного металла (Fe, Co, Ni, Cr, Mn, Zn, Sn, Cu) и (или) его окиси или соли (Sn и Cu предпочтительно в виде солей) в качестве катализаторов. Процесс можно проводить непрерывно в трубчатом реакторе с выводом из него образующихся  $CO_2$  и  $NH_3$ . I смешивают и сплавляют с 0,5%  $ZnCl_2$ , плав с помощью насоса пропускают под давл.  $\geq 85$  ат через нагретый до 450° трубчатый реактор из высоколегированной Cr-Ni-стали. Реактор расширен в двух местах, в которых скопляются газообразные продукты р-ции ( $CO_2$  и  $NH_3$ ), выводимые в этих же местах из реактора. Размеры последнего таковы, что газообразные в-ва пребывают в нем в условиях р-ции ~15 мин. После охлаждения реакционной смеси, удаления остатков газообразных продуктов и обработки продуктов р-ции получают чистый меламин с выходом 95%. Приведены другие примеры.

Я. Кантор

**40647 П. Синтез меламин с применением карбоната кальция в качестве теплового буфера. Маккей** (Melamine synthesis using calcium carbonate heat buffer. Mackay Johnstone S.) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2737513, 6.03.56

Усовершенствование способа получения меламин (I) из цианамидов или дициандиамида (II) с применением  $CaCO_3$  в качестве теплового буфера под давлением  $NH_3 \geq 14$  ат (пат. США 2191361) состоит в том, что р-цию проводят при 325—425°, предпочтительно при 350—400°, в течение 5—60 сек. (400—425° в течение <20 сек.), причем достижение этой т-ры должно совершаться не больше, чем за 1 час. Выход I составляет 79—100% против 78,5% при т-рах <300° (пат. 2191361). 100 г карбонизированного Са-цианамид (III), полученного пропуском  $CO_2$  через шлам 13,6 кг III в 68 л воды при pH 9 с последующей предварительной просушкой в струе воздуха при ~20° и окончательным высушиванием в течение 2 час. при 100° (содержание N 14,2%), загружают в автоклав емк. 300 мл, введением 20 г  $NH_3$  давление доводят до 108,5 ат. Для достижения т-ры р-ции требуется ~1 час, после чего автоклав охлаждают и снижают

давление. Получают 16,7 г неплящего порошкообразного I. Через спиральный змеевик пропускают 2534 г карбонизированного III (содержание N 13,7%) со скоростью 1250 г/час вместе с  $NH_3$  (7300 г/час). Давление  $NH_3$  17,5 ат, продолжительность пребывания реагентов в реакторе ~18 сек. Получают 346 г 96,7%-ного I. Оставшийся  $CaCO_3$  весит 2190 г и содержит 66 г I, который выделяют экстрагированием горячей водой.

Я. Кантор

**40648 П. Способ получения новых тиазolidонов-4. Прива, Пирнер** (Verfahren zur Herstellung neuer Thiazolidone-(4). Priewe Hans, Pirner Klaus) [Schering A.-G.]. Пат. ФРГ 951868, 8.11.56

Доп. к пат. ФРГ 946140 (РЖХим, 1958, 19006).

а-Меркаптокарбовую к-ту, напр., меркаптоуксусную к-ту (I), или ее эфиры, тиозифы, амиды или соли конденсируют с араклидентгидразинами, гидразонами (фенилгидразон) или азинами (бензальазин) в присутствии основного или кислого катализатора, напр.  $H_3PO_4$ . Р-р 4,9 г бензальфенилгидразона в 10 мл тетрагидрофурана (II) смешивают с 2,3 г I и 0,97 г 84%-ной  $H_3PO_4$ , смесь оставляют на 5 дней при т-ре ~20°, отсасывают кристаллы, промывают II и кристаллизуют из спирта. Получают 4,5 г (67%) 2-фенил-3-(фениламино)-тиазолидона-4, т. пл. 165—167°. Из 20,8 г бензальазина, 40 мл II, 9,2 г I и 3,9 г 84%-ной  $H_3PO_4$  (3 дня) аналогично получают 20,6 г (73%) 2-фенил-3-(бензальамино)-тиазолидона-4, т. пл. 155—157° (из диоксана); из 9 г 4,4'-диокси-3,3'-диметоксибензальазина в 500 мл II, 5,5 г I и 1,2 г 84%-ной  $H_3PO_4$  (10 дней) получают 8,2 г (73%) 2-(4'-окси-3'-метоксифенил)-3-(4'-окси-3'-метоксифениламино)-тиазолидона-4, который очищают осаждением HCl из р-ра в разб. NaOH, т. пл. 235—238°. Тиазolidоны-4 могут применяться как лекарственные в-ва или промежуточные продукты их синтеза.

Р. Склобовский

**40649 П. Получение тиаморфолина. Хором, Соммерс** (Synthesis of thiamorpholine. Horrom Bruce W., Sommers Armiger H.) [Abbott Labs]. Пат. США 2761860, 4.09.56

Кето-1,4-тиазаны [3-кето-1,4-тиазан (I) или 3,5-дикето-1,4-тиазан] восстанавливают при нагревании  $LiAlH_4$  (II) в безводн. органич. р-рителях [ $(C_2H_5)_2O$ ,  $(C_4H_9)_2O$ ,  $CH_2CH_2CH_2CH_2O$  и др.], растворяющих II и кето-1,4-ти-

азан, не вступающую в р-цию. После гидролиза отгоняют тиаморфолин (III). В колбу емк. 1 л, соединенную с аппаратом Сокслета, в котором помещены 33 г I, загружают 18,1 г II и 600 мл безводн.  $(C_2H_5)_2O$ , затем в атмосфере  $N_2$  при размешивании смесь нагревают до кипения. Испаряющийся р-ритель, медленно растворяет I, возвращается вместе с I в реакционную колбу. Р-ция между I и II продолжается ~6 час. Медленным прибавлением 45 мл воды гидролизуют реакционный комплекс и избыток II. Смесь фильтруют, осадок промывают сухим эфиром. Объединенные фильтраты перегоняют. Получают 21,1 г III, т. кип. 173—175°. Аналогично из 13,1 г 3,5-дикето-1,4-тиазана и 9,9 г II получают 4,4 г III, т. кип. 173—177°.

Я. Д.

**См. также:** Этилен, теломеризация 39531. Высшие алифатич. альдегиды, определение 39418. Виниловые эфиры, синтез 39532—39534. Сивильная к-та, синтез 39549. Ацетонциангидрин, синтез 39550. Соли диаминов, получение 40712. Формамидин, синтез 39556. Сульфоксиды, определение 39424. Борорганич. соединения 39697—39699. Кремнийорганич. соединения 39701—39713. Фосфорорганич. соед. 40798—40801. Галоидпроизводные бициклич. углеводородов, синтез 40797. Ароматич. углеводороды, окисление 39574. Микроопределение фенола и крезолов 39425. Проба на п-нитроанилин 39427. Галоиднитробензолы, восстановле-



ние 39603. *o*-Фенилендиамин 39606. Мононитро-*p*-толуидины, разделение, идентификация 39429. Бензолтрисульфокислота 39623. Бензолсульфонилмочевины, синтез 40708. 2,3-диметилиндол, синтез 40724. Пиридиновые основания, анализ 39432. Производные пиридина, применение 40813. Гексаметиленмин, колич. определение 39421. Гетероциклич. тиоцианаты, синтез, применение 40806

## ПРОМЫШЛЕННЫЙ СИНТЕЗ КРАСИТЕЛЕЙ

Редактор Н. А. Медызовская

40650. Взаимодействие красителей с поверхностно-активными веществами. П. Кондо, Мэгуро, Ино, Йода, Сано (Kondo Tamotsu, Meguro Kenjiro, Ino Takashi, Ioda Osamu, Sano Susumu), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, 77, № 8, 1240—1243 (японск.)

Изучено взаимодействие конго красного (I) с бромистым додецилпиридинием (II) и Na-солью додецилсульфата (III). Для этого II или III прибавляли к нейтр. или кислому р-ру I и наблюдали происходящие изменения. Осаждение и диспергирование последовательно происходили при увеличении прибавления II к нейтр. р-ру I. В кислом р-ре происходило изменение цвета из синего в оранжево-красный и также происходило последовательно осаждение и диспергирование. При прибавлении III к нейтр. р-ру I не наблюдалось заметных изменений. Осаждение происходит при применении р-ра I, подкисленного HCl (к-той), при увеличении кол-ва III наблюдается диспергирование осадка. Часть I см. РЖХим, 1958, 18921. С. Петрова

40651. К познанию желтой компоненты и к применению бензидиновой системы в качестве разделяющей компоненты в синтезе азокрасителей. Рейхель, Палля (Contribuții la cunoașterea componentei galbene și la utilizarea sistemelor benzidinice drept componentă de separare în sinteza coloranților azoici. Reichel I., Palea R.), Studii și cercetări științ. Acad. RPR. Baza Timișoara. Ser. științe chim., 1956, 3, № 1-2, 33—55 (рум.; рез. русск., франц.)

Рассмотрено введение бензидиновых систем в молекулу азокрасителя с целью получения зеленых красителей путем внутримолекулярного смешения окрасок желтой и синей компонент. При правильном выборе окрашенных компонент бензидиновая система может играть роль разделяющей компоненты, так как в ней значительно затруднена подвижность электронов. Из бензидиновых компонент бензидин-2,2'-дисульфокислота (I) вследствие большого пространственного препятствия к образованию плоскостной мол. структуры является одной из наиболее активных разделяющих компонент. В качестве возможных желтых компонент могут быть предложены фенол (II), 1-фенил-3-метилпиразолон-5 (III), ацетоацетанилид (IV) и в особенности салициловая к-та (V); в качестве синей компоненты — моноазокраситель строения *n*-нитроанилина (VI) (кисл.) → Аш-кислота (VII). Синтезированы 9 новых азокрасителей следующего строения: III ← бензидин (VIII) (шел.) → VII ← (кисл.) VI; IV ← VIII (шел.) → VII ← (кисл.) VI; 2-оксн-3-нафтольная к-та (IX) ← VIII (шел.) → VII ← (кисл.) VI; II ← I (шел.) → VII ← (кисл.) VI; III ← I (шел.) → VII ← (кисл.) VI; IV ← I (шел.) → VII ← (кисл.) VI; V ← I (шел.) → VII ← (кисл.) VI; IX ← I (шел.) → VII ← (кисл.) VI. Первый из указанных красителей, названный прямой хаки RP, имеет технич. значение.

В. Уфимцев

40652. Разделяющие компоненты в синтезе органических красителей. II. О новом бензидинпиразолоновом красителе прямой хаки RP. Рейхель, Палля.

III. Об использовании фенилендиаминовых систем в качестве разделяющих компонент при синтезе азокрасителей. Рейхель, Демьян (Componenta de separare în sinteza coloranților organici. II. Despre un nou colorant benzidinic-pirazolonic «Direct kaki R. P. Reichel I., Palea R. III. Despre utilizarea sistemelor fenilendiaminice drept componentă de separare în sinteza coloranților azoici. Reichel I., Demian A.), Studii și cercetări științ. Acad. RPR. Baza Timișoara. Ser. științe chim., 1956, 3, № 3-4, 9—13; 15—30 (рум.; рез. русск., франц.)

II. Описан метод получения красителя прямой хаки RP строения 1-фенил-3-метилпиразолон-5 ← бензидин (шел.) → Аш-кислота ← (кисл.) *n*-нитроанилин и исследованы его колористич. прочности. Краситель имеет промышленное значение.

III. Исследованы возможности применения фенилендиаминовых систем в качестве разделяющих компонент при синтезе азокрасителей. Установлено, что полярность *n*- и *m*-фенилендиаминовых систем достаточно велика, чтобы подавить подвижность электронов в ароматич. ядре, и следовательно эти системы при условии подходящего выбора окрашенных компонент могут играть роль разделяющих компонент в синтезе азокрасителей. Происходящее оптич. расщепление молекулы красителя, вызываемое введением этих систем, различно: расщепление ярко выражено в случае *n*-фенилендиаминовой компоненты, и менее выражено в случае *m*-фенилендиаминовой компоненты. Синтезированы новые 10 красителей: фенол (I) ← *n*-фенилендиамин (II) (шел.) → Аш-кислота (III) ← (кисл.) *n*-нитроанилин (IV); салициловая к-та (V) ← II (шел.) → III ← (кисл.) IV; 1-фенил-3-метилпиразолон-5 (VI) ← II (шел.) → III ← (кисл.) IV; ацетоацетанилид (VII) ← II (шел.) → III ← (кисл.) IV; 1-*m*-фенилендиамин (VIII) (шел.) → III ← (кисл.) IV; V ← VIII (шел.) → III ← (кисл.) IV; VI ← VIII (шел.) → III ← (кисл.) IV; *n*-аминоацетанилид → VII; *m*-аминоацетанилид → VII; VIII → VII. Часть I см. предыдущий реферат.

В. Уфимцев

40653. Диазотирование и сочетание протеинов. Порлих (Diazotierung und Kupplung der Proteine. Rohrlisch M.), Chemiker-Ztg., 1956, 80, № 24, 847—850 (нем.)

Протеины, содержащие тирозин (I) (напр., шерсть и шелк), при обработке HNO<sub>2</sub> образуют диазосоединения, которые сочетаются с β-нафтолом (II) с образованием азокрасителей. Из *N*-бензоилтирозина (III) получено нитро- и аминосоединение, образующее хлористый диазоний, сочетающийся с II с образованием азокрасителя. Тот же краситель образуется при сочетании с II нитрата диазония, полученного непосредственно из III обработкой HNO<sub>2</sub> через промежуточную стадию нитрозосоединения. Суспензию 5 г I в 35 мл спирта насыщают сухим HCl-газом до получения прозрачного р-ра, прибавляют 70 мл спирта и кипятят 3 часа, спирт отгоняют в вакууме и выделяют хлоргидрат этилового эфира I (IV), т. пл. 166° (осаждением эф. из р-ра в 3-кратном кол-ве сп.). К суспензии 3 г основания IV в 30 мл CHCl<sub>3</sub> при 0° при встряхивании прибавляют 12,3 мл 1 н. NaOH, половину р-ра 1,92 г C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COCl в 20 мл CHCl<sub>3</sub>, затем р-р 1,41 г соды в 6 мл воды и остаток р-ра C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COCl, хлороформенный слой отделяют, упаривают и осаждают петр. эфиром, повторным растворением осадка в небольшом кол-ве CHCl<sub>3</sub> и осаждением петр. эфиром (с внесением затравки) выделяют этиловый эфир III (V), т. пл. 123°. К р-ру 10 г V в 40 мл ацетона по каплям приливают 32 мл 1 н. NaOH, через ~1 час при 20° прибавляют равномолекулярное кол-во HCl (к-ты) и упариванием в вакууме выделяют III, выход ~100%, т. пл. 165° (из водн. сп.). К суспензии 1 ч. III в 4 ч. воды прибавляют 4 ч. HNO<sub>3</sub>, уд. в. 1,3, и после 12 час. стояния при 0° отфильтровывают *N*-

бензоилнитротирозин (VI), выход ~100%, т. пл. 185° (разл., из 25-кратного кол-ва 30%-ного сп.). Суспензию 8 г VI в 20 мл воды восстанавливают при нагревании 10 г Sn в 20 мл HCl, уд. в. 1,19, разбавляют 25-кратным кол-вом воды и осаждают Sn пропусканием в течение 30 мин. H<sub>2</sub>S, отфильтровывают SnS, р-р осадка осаждают 1 н. NaOH выделяя примеси, а затем N-бензоиламинотирозин (VII), выход 80%, т. пл. 190° (из 30-кратного кол-ва 10%-ного сп. с прибавлением угля). Р-р 2 г VII в 13 мл 1 н. HCl диазотируют 0,7 г NaNO<sub>2</sub> в небольшом кол-ве воды, после длительного стояния при 0° отфильтровывают соответствующий хлористый диазоний (VIII), выход 90% (кристаллизация из абс. сп.). Водн. р-р 2 г VIII прибавляют при встряхивании к р-ру 0,8 г II в 6 мл 1 н. NaOH, через 8 час. подкислением разб. CH<sub>3</sub>COOH выделяют красный краситель 1-(N-бензоилтирозинозазо)-2-нафтол (IX). К суспензии 0,6 г III в 120 мл воды прибавляют 0,72 г NaNO<sub>2</sub> в небольшом кол-ве воды и 10,8 мл 1 н. HCl, после 24 час. стояния при 0° избыток HNO<sub>2</sub> разлагают мочевиной и отфильтровывают 0,2 г непрореагировавшего III. Диазореактор приливают к р-ру 0,2 г II в 15 мл 1 н. NaOH, через 30 час. подкисляют разб. CH<sub>3</sub>COOH и через 6 час. отфильтровывают IX (выход 90%), который очищают от избытка II размещиванием со спиртом в течение нескольких часов при 20°. В. Уфимцев

40654. Исследования индигоидных красителей. Часть XX. Датта, Мандал (Studies in indigoid dyes. Part XX. Dutta Paresh Chandra, Mandal Dasrath), J. Indian Chem. Soc., 1956, 33, № 11, 812—814 (англ.)

Для изучения зависимости между окраской и строением конденсацией 4,5,4',5'-дифенил-бис-(3'-окситиофен-1'-)-тиоэфир (I) с орто-дикетонами синтезируют ряд индигоидных красителей. I получают следующим рядом р-дий: дифениловый тиоэфир → (дифениловый тиоэфир)-4,4'-дисульфокислота (II) → (дифениловый тиоэфир)-4,4'-дисульфохлорид (III) → (дифениловый тиоэфир)-4,4'-димеркаптан (IV) → (дифениловый тиоэфир)-4,4'-дитиогликолевая к-та (V) → I. Полученные красители (за исключением продукта конденсации I с изатинном) почти не растворимы в щел. гидросульфитном кубе и окрашивают хлопковые волокна в очень светлые тона. Их спектры поглощения в ксилольном р-ре показывают, что эфирная —O— связь оказывает большее батохромное влияние на окраску красителей. Смесь 18 г К-соли II, 15 г PCl<sub>5</sub> и 5 мл POCl<sub>3</sub> нагревают 2 часа при 100°, отгоняют в вакууме POCl<sub>3</sub> и обработкой остатка льдом выделяют 10,5 г III, т. пл. 157° (из толуола). 10 г III восстанавливают нагреванием в течение 6 час. с Sn и конц. HCl, по охлаждению фильтруют, промывают и извлекают C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, получают 5 г IV, т. пл. 118° (из сп.). Р-р 20 г IV в 10%-ном р-ре NaOH нагревают 1 час с 16 г ClCH<sub>2</sub>COOH, нейтрализованной NaOH, и подкислением HCl (к-той) выделяют 25 г V, т. пл. 188—189° (из сп.). I получают циклизацией хлорангидрида V (т. пл. 77°) при обработке безводн. AlCl<sub>3</sub> в петр. эфире (т. кип. 60—80°). Смешивают уксуснокислые р-ры I и изатина и нагревают 30 мин. с 1 мл конц. HCl, отфильтровывают и промывают CH<sub>3</sub>COOH осадок 4,5,4',5'-дифенил-бис-тиофенотиоэфир-3,3'-бис-индигоидиндо, красновато-фиолетовые кристаллы, т. пл. >300° (из C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>), λ<sub>макс</sub> (в ксилоле) 510 мμ; окрашивает хлопковые волокна из желтого куба в розовато-фиолетовый цвет. Аналогично получают следующие индигоидные красители (приведены исходный орто-дикетон, наименование и цвет красителя, т-ра плавления в °C и цвет окраски ими хлопковых волокон): ацеафтенхинон, 4,5,4',5'-дифенил-бис-тиофенотиоэфир-2,2'-бис-ацеафтилендиго, фиолетово-красный, >295, розово-фиолето-

вый, λ<sub>макс</sub> (в ксилоле) 520 мμ; фенантренхинон, 4,5,4',5'-дифенил-бис-тиофенотиоэфир-9,9'-бис-фенантрениндиго, шоколадный, —, —; ацеантрахинон, 4,5,4',5'-дифенил-бис-тиофенотиоэфир-1,1'-бис-ацеантрениндиго, коричневатого-фиолетовый, 278, светлый розовый, λ<sub>макс</sub> (в ксилоле) 520 мμ. Часть XIX см. РЖХим, 1958, 26136.

В. Уфимцев  
40655. Фталоцианиновый голубой. Цзян Шифыи, Хуасюэ шицзе, 1955, № 10, 495 (кит.)

Популярная статья. С. Петрова  
40656. Строение и цвет фармазановых соединений. Циглер (Constitution et couleur des composés formazanes. Ziegler Herbert), Ind. chim. belge, 1957, 22, № 5, 533-542 (франц., рез. флам. англ., нем.)

Исследована зависимость между хим. строением и окраской фармазанов (I) — класса соединений, особенно интересных для химии красящих в-в и биохимии. Существующие аналогии между I и азосоединениями, но замечены отклонения, вызываемые особенностями I. Окраска I основывается на главной части их — центральном азогидразонном кольце, обладающем мезомерным характером и чередующейся поляризацией входящих в него атомов: H—N(R')—N=C.

(R)—N=N—R'' ≠ NR' = N—C(R) = N—N(R'')H. Все изменения окраски, зависящие от различного замещения в центральном кольце, подчиняются правилу Кауфмана об изменении аукохрома: гипсохромный или батохромный эффект наблюдается в зависимости от присутствия, притягивающего или отталкивающего электроны, заместителя у положительно или отрицательно поляризованных атомов центрального кольца. Рассмотрено влияние изменения строения мезоатома C и обоих отрицательно-поляризованных атомов N, а также комплексобразования с металлами, на окраску I.

В. Уфимцев  
40657. Определение концентрации красителей. Ремон, Крюгерс-Даньо (De bepaling van de intensiteit van kleurstoffen. Raymond P., Krugers Dagneaux E. L.), Chem. weekbl., 1957, 53, № 12, 134—136 (гол.)

Для определения конц-ии красителей разработаны 2 варианта анализа титрованием 0,1 н. TiCl<sub>3</sub>, применимые для большинства красителей. При анализе красители восстанавливаются или превращаются в бесцветные лейкосоединения. Конц-ия продажных пищевых красителей, определенная по указанному методу, колеблется в пределах 30—95%. В. Уфимцев

40658 К. Химия красителей [Учебник для вузов текстильн. и легкой промышленности]. Богословский Б. М., Лаптев Н. Г. М., Гизлегпрома, 1957, 434 стр., 10 р. 45 к.

40659 П. Азокрасители, их получение и применение (Nouveaux colorants azoïques, leur préparation et leur emploi) [CIBA (Soc. An.)]. Франц. пат. 1116358, 7.05.56

Моноазокрасители получают сочетанием диазосоставляющей с азосоставляющей, выбранными так, чтобы краситель не содержал N-ацилированных сульфамидных групп и содержал по меньшей мере одну, способствующую растворению в воде кислотную группу и одну группу общей ф-лы. —SO<sub>2</sub>—[—NH—]<sub>n</sub>—R—Z (R — замещ. или незамещ. алкилен; Z — остаток органич. сульфокислоты, связанный с R через атом кислорода функциональной группы; n = 0 или 1). В частности, патентуются красители: а) содержащие остаток —SO<sub>2</sub>—(NH)—(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>—OSO<sub>2</sub>—Z' (Z' — алкил или арил; m = 2 или 3); б) общей ф-лы R'—N=N—R''—SO<sub>2</sub>—(NH)<sub>n</sub>—(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>—OSO<sub>2</sub>—R''' (R' — остаток



пиразолона-5, связанный с азогруппой в положении 4 и содержащий сульфогруппу; R'' и R''' — остатки бензольного ряда). Красители пригодны для крашения N-содержащих волокон, напр. кожи, шерсти (ШВ), шелка, полиамидных и полиуретановых волокон, из слабодиссоциирующей или почти нейтр. ванны и дают ровные окраски, обладающие хорошими прочностями к свету и, в особенности, к стирке, валке и щелочам. 35,5 ч. 4-аминобензол-β-(n-толуолсульфонилокси) — этилсульфона в 100 ч. воды и 25 ч. HCl, уд. в. 1,18, диазотируют 6,9 ч. NaNO<sub>2</sub> и сочетают с р-ром 26 ч. 1-фенил-3-метил-5-пиразолон-4'-сульфокислоты в 250 ч. воды в присутствии 30 ч. кристаллич. Na-ацетата, по окончании сочетания высаливают NaCl и отфильтровывают краситель, окрашивающий ШВ в слабодиссоциирующей ванне в чистый желтый цвет (приведен пример крашения). Аналогично получают следующие красители (указаны состав красителя и цвет окраски ШВ): β-(n-толуолсульфонилокси)-этиламин 2-аминоанизол-4-сульфокислоты (I) → 1-фенил-3-метил-5-пиразолон-3'-сульфокислота (II), чистый желтый; β-(бензолсульфонилокси)-этиламин сульфаниловой к-ты → V-(2',5'-дихлорфенил)-3-метил-5-пиразолон-4'-сульфокислота (III), зеленовато-желтый; I-III, зеленовато-желтый; β-(бензолсульфонилокси)-этиламин 4-аминотолуол-2-сульфокислота → II, чистый желтый; β-(n-толуолсульфонилокси)-этиламин 4-аминотолуол-2-сульфокислоты (IV) → 1-нафтол-4-сульфокислота, желто-красный; IV → 1,7-диоксинафталин-3-сульфокислота, красный; IV (кисл.) → 2-амино-8-нафтол-6-сульфокислота, красноватый бордо; β-(этилсульфонилокси)-этиламин 2-аминоанизол-4-сульфокислоты → II, желтый; метаниловая к-та → β-(n-толуолсульфонилокси)-этиламин 2-нафтиламин-6-сульфокислоты, желто-оранжевый; β-(этилсульфонилокси)-пропиламин 2-аминоанизол-4-сульфокислоты → II, желтый. В. Уфимцев

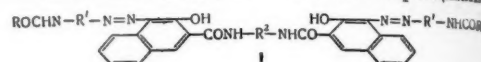
**40660 П. Способ получения дисазокрасителей. Дорларе** (Verfahren zur Herstellung von Disazofarbstoffen. Dorlars Alfons) [Farbenfabriken Bayer A.-G.] Пат. ФРГ 945343, 5.07.56

Дисазокрасители (ДА) получают сочетанием 1 моля бисдиазотированных 2,2'-диаминодифенилсульфидов, которые могут содержать в положениях 4 и 4', замещ. или незамещ. сульфамидную или сульфоновую группу, с 2 молями 2-амино-8-нафтол-6-сульфокислоты (I) или 2-алкиламино-8-нафтол-6-сульфокислоты в кислой или нейтр. среде. ДА пригодны для крашения животных или аналогичных синтетич. волокон в синевато- и бордо-красные цвета, обладающие хорошей светопрочностью. Исходные 2,2'-диаминодифенилсульфиды получают восстановлением соответствующих 2,2'-динитродифенилсульфидов Fe-стружкой в присутствии небольшого кол-ва к-ты (указаны заместители в положениях 4 и 4' и t-ры плавления в °C соответствующих 2,2'-динитро- и 2,2'-диаминодифенилсульфидов): SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, 276—277, 234—235; SO<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 234—235, 278—279; SO<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 205—206, 170—171; SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, 216—217, 241; SO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl, 175—176, 218—219; SO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 176—177, 236—237; SO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl-n, 257—258, 244—245. 21,5 вес. ч. 2,2'-диаминодифенилсульфид-4,4'-бис-(сульфодиметиламида) при 60° растворяют в 50 объемн. ч. 95%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, охлаждают и при 10° бисдиазотируют нитрозилсерной к-той в колве, соответствующем 6,9 вес. ч. NaNO<sub>2</sub>, выливают на лед, избыточную минер. к-ту нейтрализуют содой и приливают смесь к уксуснокислому р-ру Na-соли 24,5 ч. I с прибавлением Na-ацетата для связывания образующейся минер. к-ты, по окончании сочетания нагревают до 60—70°, подщелачивают содой, высаливают и отфильтровывают ДА, окрашивающий ШВ в бордо-красный цвет. Аналогичный краситель получают при применении, вместо I, 26 ч. 2-метиламино-8-нафтол-6-

сульфокислоты. Приведены примеры получения аналогичных красителей сочетанием бисдиазотированных 4,4'-бисзамещ. 2,2'-диаминодифенилсульфидов с дифенилсульфида и цвет окраски ШВ): SO<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, синевато-красный; SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, бордо-красный; SO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, красноватый бордо.

**40661 П. Амиды карбоновых кислот — проантоиновые азокрасители. Шмид, Мозер, Данузер, Мори, Мюллер, Вюрглер** (Acid amide derivatives of azo-dyestuffs. Schmid Max, Moser Eduard, Danuser Jakob, Mory Rudolf, Mueller Willy, Wuerger Jakob) [Ciba Ltd, Pat. США 2741659, 10.04.56]

Патентуются амиды карбоновых к-т азокрасителей, не содержащих сульфогрупп, общей ф-лы (I) (R и R' — арил бензольного ряда; R<sup>2</sup> — остаток карбоциклич. со-



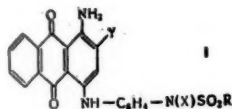
единения, не образующего куба). I являются пигментами, обладающими высокими прочностями к миграции, действию высоких t-р и р-рителей, и пригодны для пигментной печати, крашения прикладных масс (вискозы, простых и сложных эфиров целлюлозы, суперполиамидов и суперполиуретанов), для окраски лаков, р-ров и изделий из ацетилцеллюлозы, нитроцеллюлозы, природного и синтетич. каучука и пластич. масс, карандашей, косметич. препаратов и синтетич. пластиков. К смеси 49,9 ч. азокрасителя 2,5-диэтоксид-4-бензоиламиноанилина (II) → 2-окси-3-нафтольная к-та в 300 ч. o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> прибавляют 15 ч. SOCl<sub>2</sub> и нагревают при размешивании 1 час при 120—130°, прибавляют теплый (80°) р-р 9,2 ч. бензидина (III) и 50 ч. o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> и 5 ч. безводн. пиридина до образования прозрачного красновато-синего р-ра и нагревают 15 час. при 120—130°, по охлаждении до 100° пропускают струю NH<sub>3</sub>-газа до нейтр. р-ции пробы при размешивании с водой, пигмент отфильтровывают и промывают теплым (100°) o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>, смешивают с горячей водой и диспергатором, отгонкой водяным паром удаляют o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> и отфильтровывают пигмент, окрашивающий поливинилхлорид в чистый красновато-синий цвет. Аналогично получают следующие красители (приведены диазосоставляющая исходного красителя, азосоставляющая = 2-окси-3-нафтольная к-та, диамин и окраска поливинилхлорида): II, n-фенилендиамин, синий; II, 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенил (IV), красновато-синий; II, 1,5-нафтилендиамин, зеленовато-синий; 2,5-диметоксид-4-бензоиламиноанилин (V), III, красновато-синий; V, IV, чистый красновато-синий; V, 2,5-дихлор-1,4-фенилендиамин, чистый красновато-синий; 2-метоксид-4-бензоиламино-5-метиламин (VI), III, чистый фиолетовый; VI, 3,3'-диметил-4,4'-диаминодифенил, красновато-фиолетовый; VI, IV, красновато-фиолетовый; 2-хлор-4-бензоиламино-5-метоксиданилин (VII), III, фиолетовый; VII, 3,3'-диметил-4,4'-диаминодифенил, фиолетовый; VII, IV, фиолетовый; VII, 1,5-нафтилендиамин, красновато-синий; VII, n-фенилендиамин, красновато-синий. В. Уфимцев

**40662 П. Сернистые красители и способ их получения** (Colorants au soufre et leur procédé de préparation) [J. R. Geigy Soc. An.] Франц. пат. 1110304, 10.02.56

Сернистые красители получают осеребрением смесей двух различных n-оксифенилариламинов, не содержащих групп, способствующих растворению в воде, общей ф-лы A—NH—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—OH-n (A — фенил, незамещ. или замещ. алкилом, галоидом или другим фенилом, отличающимися от первого, содержащего вторичную или третичную аминогруппу в пара-положении и мо-

нания азотированного карбазолового ядра; ядро, сконденсированное с А, конденсировано в мета- и пара-положениях по отношению к NH-группе, а атом N карбазольного цикла находится по отношению к ней в пара-положении; ароматич. ядра могут быть замещ. галоидами или алкилами. В частности, в качестве указанных *n*-оксифенилариламинов применяют 2-оксидифенилазины (напр., метил-2-оксифенилазин) и их пара-хиноидные продукты окисления, 2-(4'-оксифениламино)-нафталин, 4-окси-4'-(*N*-фенил-*N*-алкиламидно)-дифениламин и 3-(4'-оксифениламино)-карбазол. Осернение можно проводить при нагревании с *p*-ром щел. полисульфида в органич. *p*-рителе. Качество красителей, получаемых из смеси двух различных *n*-оксифенилариламинов, лучше, чем при получении красителей из отдельных компонент и последующем смешении готовых красителей. К профильтрованному *p*-ру полисульфида, полученного из 88 ч. S, 103 ч. 60%-ного технич. Na<sub>2</sub>S, 200 ч. моноэтилового эфира этиленгликоля и 50 ч. воды, прибавляют 48 ч. S и 59,4 ч. 4-(*n*-оксифениламино)-*N*-метилдифениламина (I) и 40,6 ч. 4-окси-4'-метилдифениламина (II) и кипятят 48 час. при 115°, поддерживая эту *t*-ру прибавлением небольшого кол-ва воды, отгоняют воду, прибавляют 20 ч. 100%-ного Na<sub>2</sub>S, продуванием воздуха выделяют и отфильтровывают краситель. Пасту красителя растворяют в воде до объема 1200 ч. с прибавлением 15 ч. NaOH и энергично продувают 10 час. воздухом при 15–25° при размешивании, устанавливают на pH 4–5 и отфильтровывают краситель, окрашивающий в темно-синий цвет с красноватым оттенком, обладающий очень хорошими прочностями к Cl<sub>2</sub> и кипячению с содой. Аналогичные красители получают при применении, вместо I, 62,2 ч. 4-(*n*-оксифениламино)-2'-(или 3')-метил-*N*-метилдифениламина или 58 ч. 4-(*n*-оксифениламино)-дифениламина, или, вместо II, 40,6 ч. 4-окси-3'-метилдифениламина (III). Приведены примеры получения аналогичных сернистых красителей (указаны основные исходные в-ва и цвет окраски красителя): из 80 ч. I и 20 ч. II, темно-синий, более зеленоватый и чистый сравнительно с полученным из 59,4 ч. II и 40,6 ч. III; из 62 ч. 4-(*n*-оксифениламино)-3'-(или 4')-хлор-*N*-метилдифениламина и 38 ч. II, красноватый темно-синий; из 58 ч. 3-(4'-оксифениламино)-карбазола и 42 ч. II, красновато-синий; из 54 ч. 2-(4'-оксифениламино)-нафталина (IV) и 46 ч. II, фиолетово-коричневый; из 70 ч. IV и 30 ч. II, темно-коричневый; из 58 ч. IV и 42 ч. 4-окси-2',4'-(или 2',5')-диметилдифениламина, желтоватый темно-коричневый; из 31 ч. 2-окси-7,8-бензотидифениламина и 69 ч. III, темно-коричневый; из 72 ч. 4-окси-2',4'-диметилдифениламина и 28 ч. 4-окси-2',5'-дифениламина, красновато-коричневый. Приведены 2 примера крашения сернистым красителем, полученным из 59,4 ч. I и 40,6 ч. II из ванны с Na<sub>2</sub>S или из Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-куба. В. Уфимцев 40663 П. Антрахиновые красители, способ их получения и применения (Colorants anthraquinoniques, leur procédé de préparation et leurs applications) [Sandoz (S. A.)]. Франц. пат. 1110959, 20.02.56

Кислотные антрахиновые красители, равноокроющие из слабокислой ванны, общей ф-лы (I) (X — метил или этил; Y — SO<sub>3</sub>H; R — бензольный остаток;



C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> может содержать другие заместители) получают по следующим способам: а) *p*-цией 1-амино-4-гало-

идантрахинон-2-сульфокислоты с первичными ароматич. аминами общей ф-лы  $n\text{-H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{X})\text{SO}_2\text{R}$ ; б) заменой атома галоида соединения ф-лы I, где Y—Cl или Br, на сульфогруппу при нагревании с сульфитами, X и R имеют вышеуказанное значение; в) алкилированием водн. *p*-ра соединения ф-лы I, где X—H, Y—SO<sub>3</sub>H, R имеет вышеуказанное значение; г) обработкой 1'-амино-4-(4'-алкиламинофениламина)-антрахинон-2-сульфокислоты сульфогалоидангидридом углеводорода бензольного ряда. I окрашивают шерстяные волокна (ШВ) из подкисленной CH<sub>3</sub>COOH ванны в очень чистый синий цвет. К *p*-ру 4,4 ч. Na-соли 1-амино-4-(4'-метиламинофениламино)-антрахинон-2-сульфокислоты (II) (полученной гидролизом 1-амино-4-(4'-*N*-ацетилметиламинофениламино)-антрахинон-2-сульфокислоты) в 100 ч. воды прибавляют *p*-р 3 ч. соды и понемногу при размешивании при 50° вносят 3 ч. бензолсульфохлорида и размешивают, пока проба разб. водой при подкислении HCl (к-той) не перестанет окрашиваться в фиолетовый цвет, высаливают 5 ч. NaCl и отфильтровывают I (X—CH<sub>3</sub>, R—C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, Y—SO<sub>3</sub>H), окрашивающий ШВ в синий цвет с хорошими прочностями к свету и стирке. Аналогично получают I (X—C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R—C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, Y—SO<sub>3</sub>H), дающий более ровные и несколько более красноватые окраски. Смесь 100 ч. воды, 50 ч. спирта, 20 ч. Na-соли 1-амино-4-бромантрахинон-2-сульфокислоты, 12 ч. NaHCO<sub>3</sub>, 2,5 ч. соды, 0,8 ч. CuCl<sub>2</sub> и 25 ч. 4-(*N*-*n*-толуолсульфонилметиламино)-анилина перемешивают 12 час. при 80°, подкисляют HCl (к-той), отфильтровывают, очищают пересаживанием с применением 70%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, нейтрализуют Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и сушат I (X—CH<sub>3</sub>, R—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>-*n*, Y—SO<sub>3</sub>H), окрашивающий ШВ в синий цвет. Этот краситель получают также: а) размешиванием смеси 5 ч. Na-соли 1-амино-4-(4'-*n*-толуолсульфонилметиламинофениламино)-антрахинон-2-сульфокислоты, 8 ч. 30%-ного *p*-ра NaOH, 200 ч. воды и 5 ч. диметилсульфата при 60–80° или б) размешиванием смеси 40 ч. фенола, 40 ч. насыщ. *p*-ра K<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> и 10 ч. 1-амино-2-бром-4-(4'-*n*-толуолсульфонилметиламинофениламино)-антрахинона 20 час. при 140°. К *p*-ру 4,4 ч. II в 50 ч. безводн. пиридина (или 50 ч. спирта) прибавляют *p*-р 2,5 ч. соды, а затем ~3 ч. *n*-толуолсульфохлорида, пока проба при подкислении HCl (к-той) не перестанет окрашиваться в фиолетовый цвет; пиридин отгоняют с водяным паром и высаливанием NaCl выделяют I (X—CH<sub>3</sub>, R—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>-*n*, Y—SO<sub>3</sub>H). Аналогичные красители получают при применении вместо указанных реагентов *o*-толуолсульфохлорида или 4,5 ч. Na-соли 1-амино-4-(4'-этиламинофениламино)-антрахинон-2-сульфокислоты. К *p*-ру 4,4 ч. II в 150 ч. воды и 3 ч. соды при 40° в течение 30 мин. прибавляют 3,5 ч. 2,4- или 2,5-диметилбензолсульфохлорида и размешивают при 50–60°, пока проба при подкислении HCl (к-той) не перестанет окрашиваться в фиолетовый цвет, высаливают 5 ч. NaCl, отфильтровывают и промывают 3%-ным *p*-ром NaCl I (X—CH<sub>3</sub>, R—2,4- или 2,5-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, Y—SO<sub>3</sub>H), окрашивающий ШВ в синий цвет. Приведен пример крашения ШВ I (X—CH<sub>3</sub>, R—C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, Y—SO<sub>3</sub>H).

В. Уфимцев

#### 40664 П. Способ получения кубовых красителей.

Швамбергер (Verfahren zur Herstellung von Küpfarbstoffen. Schwamberger Emil) [Cassella Farbwerke Mainkur A.-G.]. Пат. ФРГ 947818, 23.08.56

Кубовые красители получают конденсацией S-содержащих коричневых до зеленых красителей, получаемых по пат. ФРГ 848229 и 859188, и их производных с другими циклич. соединениями, способными переходить в куб, причем одна из компонент должна содержать галоид, другая — аминогруппу, и последующей обработкой полученных антримидов кислыми конденс-



рующими средствами. 20 ч. красителя с ~20% Cl (полученного по пат. ФРГ 848229 из 20 ч.  $\beta,\beta'$ -дихлордиантронэтилена (I) в плаве 100 ч.  $AlCl_3$ , 65 ч.  $SOCl_2$  и 1 ч. хлористой серы при 45—50° и перекристаллизованного из  $C_6H_5NO_2$ ), 200 ч.  $C_6H_5NO_2$ , 17 ч. 1-амино-5-бензоиламиноантрахинона (II), 10 ч. соды, 1 ч.  $CuO$  и 2 ч.  $Cu$ -ацетата размешивают ~24 часа при 200—205° и отфильтровывают антримид (III). 10 ч. III размешивают 2 часа при 50° в 200 ч.  $ClSO_3H$  и выливают на лед, получают краситель, окрашивающий из темного красно-коричневого куба в шоколадно-коричневый цвет. Аналогично из III и 1-амино-4-бензоиламиноантрахинона (IV) получают краситель, окрашивающий из темного красно-коричневого куба в темно-коричневый цвет. 15 ч. оливково-зеленого красителя с 14% Cl (из  $\alpha,\alpha'$ -дихлордиантронэтилена, пат. ФРГ 859188, пример 3), 300 ч.  $C_{10}H_8$ , 15 ч. 1-аминоантрахинона (V), 10 ч. соды, 1 ч.  $CuO$  и 2 ч.  $Cu$ -ацетата размешивают ~10 час. при 200° и выделяют антримид. 10 ч. этого антримида вносят при 70—75° в плаву из 100 ч.  $AlCl_3$  и 16 ч.  $NaCl$ , разжиженный пропусканием  $SO_2$ , через ~2 часа выделяют краситель, окрашивающий из серо-зеленого куба в желто-коричневый цвет. 40 ч. желто-зеленого красителя (полученного из диантронэтилена по пат. ФРГ 859188, пример 3, и перекристаллизованного из  $C_6H_5Cl_3$ ) растворяют при -10° в 800 ч. конц.  $H_2SO_4$  и нитруют 14 ч. 96%-ной  $HNO_3$ , через 2 часа выливают на лед, нитросоединение отфильтровывают, промывают водой и суспендируют в 5000 ч. воды, прибавляют 300 ч.  $NaOH$  33° Be° и 150 ч.  $Na_2S_2O_4$  и нагревают до 50—60°, по окончании восстановления продуванием воздуха выделяют аминосоединение. 300 ч.  $C_{10}H_8$ , 15 ч. этого амина, 20 ч. 1-хлор-5-бензоиламиноантрахинона, 10 ч. соды, 2 ч.  $CuO$  и 2 ч.  $Cu$ -ацетата нагревают ~16 час. при 200° и выделяют антримид. 10 ч. этого антримида нагревают ~2 часа при 50—55° в 100 ч.  $ClSO_3H$  и выделяют краситель, окрашивающий в коричневый цвет. 3 ч. желто-зеленого красителя с ~27% Br (по пат. ФРГ 859188 для его получения 15 ч. диантронэтилена при 0—5° в течение 3 час. вносят в смесь 30 ч.  $AlCl_3$ , 50 ч.  $SOCl_2$  и 13 ч.  $S_2Br_2$ , размешивают еще 3 часа, фильтруют, промывают дважды  $SOCl_2$  и для удаления Al-соединений кипятят с разб.  $HCl$ ), 2,5 ч. V, 60 ч.  $C_{10}H_8$ , 1,5 ч. безводн. соды, 0,2 ч.  $Cu$ -ацетата и 0,1 ч.  $CuO$  нагревают 20 час. при ~210°, разбавлением  $\alpha-C_6H_4Cl_2$  выделяют антримид, который замыкают в карбазольное производное нагреванием при 80—85° в плаве  $AlCl_3$  и  $NaCl$  с пропусканием  $SO_2$ , получают краситель, окрашивающий из оливково-зеленого куба в желто-коричневый цвет. 3 ч. желто-зеленого красителя с ~12% Cl и 13% Br (по пат. ФРГ 859188 для его получения 33 ч. I вместе с 80 ч.  $S_2Br_2$  вносят в течение 3 час. при 0—20° в смесь 50 ч.  $AlCl_3$ , 85 ч.  $SOCl_2$  и 10 ч.  $S_2Br_2$ , размешивают 3 часа, разлагают смесью льда с  $HCl$  (к-той) и удаляют S обработкой горячим 5%-ным р-ром  $Na_2SO_3$ ), 4 ч. IV, 60 ч.  $C_{10}H_8$ , 1,5 ч. соды, 0,3 ч.  $Cu$ -ацетата и 0,1 ч.  $CuO$  нагревают ~20 час. при 200—210° и выделяют антримид, который для замыкания карбазольного цикла нагревают в 10-кратном кол-ве  $ClSO_3H$  при 50°, получают краситель, окрашивающий из оливкового куба в темный красновато-коричневый цвет. В. Уфимцев

**40665 П.** Тонкодисперсные фталоцианиновые пигменты, устойчивые к действию растворителей, и способ их получения (Pigments de phtalocyanine finement dispersés et stables dans les solvants et leur procédé de préparation). [J. R. Geigy Soc. An.] Франц. пат. 1113323, 28.03.56

Указанные фталоцианиновые пигменты получают размолом, совместно с солью, фталоцианина  $Cu$ ,  $Co$ ,  $Ni$  или не содержащего металла, необработанного или пе-

реосажденного, не содержащего или содержащего небольшие кол-ва галоидов, в присутствии твердых ароматич. или арилфатич. углеводов или их твердых производных, отличающихся от исходных углеводов присутствием от 1 до половины максим. кол-ва атомов галоида, нитрогрупп или эфирных групп; по окончании размола дополнительно прибавленные в-ва отделяют от пигмента. В частности, патентуется применение летучих твердых углеводов (нафталин) и их производных, удаляемых отгонкой с водяным паром, и безводн. солей, а также применение эмульгаторов. В течение 100 час. размалывают 100 ч. неочищ.  $Cu$ -фталоцианина (I; полученного из фталевого ангидрида, мочевины,  $Cu_2Cl_2$  и  $NH_4$ -молибдата), 260 ч. безводн.  $CaCl_2$ , 20 ч. безводн.  $Na$ -ацетата, 20 ч. нафталина и 5 ч. моноглицерида олеиновой к-ты (II), после размола смесь замешивают в пасту с 500 ч. воды и отгоняют нафталин водяным паром, фильтруют, промывают и сушат, получают I в  $\beta$ -форме, характеризующийся более ярким более зеленоватым оттенком и устойчивостью к 2-часовому кипячению с толуолом. Приведены примеры аналогичной обработки следующих смесей (указаны кол-ва исходных в-в и длительность размола): а) 20 ч. монохлор- $Cu$ -фталоцианина, 50 ч. безводн.  $Na_2SO_4$ , 5 ч.  $n$ -дихлорбензола (или 1,2,3-трихлорбензола) и 8 ч. безводн.  $Na$ -ацетата, 48 час.; б) 50 ч. не содержащего металла фталоцианина, 200 ч. безводн.  $NaCl$ , 10 ч.  $n$ -нитротолуола и 2 ч. II, 48 час.; в) 20 ч.  $Co$ -фталоцианина, 60 ч. кальцинированной соды, 5 ч. безводн.  $Na$ -ацетата, 5 ч. 2-метоксинафталина (или 6 ч. 2-этоксинафталина или 4 ч. нафталина) и 1 ч. изопропаноламида лауриновой к-ты, 60 час.; г) 20 ч.  $Ni$ -фталоцианина, 60 ч. безводн.  $CaCl_2$ , 4 ч. безводн.  $Na$ -ацетата, 4 ч. 2,3-диметилнафталина (или нафталина) и 1 ч. II, 48 час.; д) 20 ч.  $Ni$ -фталоцианина, 60 ч. безводн.  $CaCl_2$ , 4 ч. безводн.  $Na$ -ацетата, 4 ч.  $n$ -дихлорбензола и 1 ч. II, 48 час.; е) 100 ч. I в  $\alpha$ -форме, полученного переосаждением из  $H_2SO_4$ , 300 ч. кальцинированной соды, 30 ч. безводн.  $Na$ -ацетата, 20 ч. дифенила и 3 ч. изопропаноламида лауриновой к-ты, 100 час. Полученные тонкодисперсные фталоцианиновые пигменты характеризуются яркой интенсивной окраской, мягкой текстурой и устойчивостью к действию органич. р-рителей и особенно пригодны для приготовления нитролаков. В. Уфимцев

См. также: Дифторзамещенный малахитовый зеленый 39726

## ЛЕКАРСТВЕННЫЕ ВЕЩЕСТВА. ВИТАМИНЫ. АНТИБИОТИКИ

Редактор Н. А. Медзыговская

**40666.** Вклад Химико-фармацевтического научно-исследовательского института в дело расширения ассортимента медикаментов [Румыния]. Полувреждану (Contribuția Institutului de cercetări chimico-farmaceutice la lărgirea sortimentului de medicamente. Polovăreanu Ion), Farmacia, 1955, 3, № 1, 17—28 (рум.; реэ. русск., франц.)

**40667.** Новые мелкие упаковки для медикаментов. Хук (New dispensers for medicaments. Hook R. E.), Chem. Prod., 1957, 20, № 1, 10—13 (англ.)

Обзор применения (тубы, цилиндрики, пакетики, конвалюты и пр.), а также современные материалы, применяемые для изготовления упаковок (полиэтиленовые, целлюлозоацетатные). О. Магидсон

**40668.** Эмалированные реакционные аппараты и их обработка. Виттенбергер (Emailierte Reaktionsgefäße und ihre Behandlung. Wittenberger W.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1957, 83, № 14, 408 (нем.)

Описаны особенности изготовления эмалированных аппаратов, применяемых, напр., в фармацевтич. и косметич. пром-сти, условия их эксплуатации, исправление повреждений и перезамалирование. Г. Цейтлин 40669. Сушка токами высокой частоты. Иси́кава, Нэцу-канри, Heat Engng, 1957, 9, № 3, 2—6 (японск.). Рассмотрена сушка пенициллина, ферментов и др. материалов. М. Гусев

40670. Опыт производства катионитовой смолы и применение ее в фармацевтической промышленности. Сюй Цзя-ми, Хуасюэ шицзе, 1955, № 4, 158—161 (кит.)

40671. Использование ионообменной смолы для выделения и частичной очистки морфина из маковых головок. Мак-Гуайр, Ван-Эттен, Эрл, Сенти (Use of ion exchange in recovery and partial purification of morphine from aqueous extracts of poppy capsules. McGuire T. A., Van Etten C. H., Earle F. R., Senti F. R.), J. Amer. Pharm. Assoc. Scient. Ed., 1957, 46, № 4, 247—248 (англ.) Водный экстракт из маковых головок с содержанием 1 мг морфина (I) в 1 мл, сохранявшийся при 1° и pH 5,1, был пропущен через колонну с катионной смолой Duolite C 10. Вымывание производилось 1 н. NaOH. Выделено I с Na-формой катионита 94%, с NH-формой — 89%. Емкость катионита не уменьшилась за 21 цикл. Неочищ. I был 54%-ный. При пропускании элюата через анионит Dowex IXI содержание I поднялось до 85%. О. Магидсон

40672. Адсорбция тиамина каолином. 2, 3, 4. Адсорбция тиамина японской кислой глиной. Эндо, Нагасава, Эйё то сёкурё, J. Japan Soc. Food and Nutrition, 1956, 8, № 5, 35—36; 9, № 3, 49—50; 51—54 (япон.)

40673. Об ионной несовместимости некоторых лекарственных форм. Брунн, Оливер (Some ionic incompatibilities. Bruin V. H., Oliver W. H.), Australas. J. Pharmacy, 1957, 38, № 447, 226—227 (англ.) Проверена ионная несовместимость наиболее часто применяемых лекарственных смесей: фенобарбитон натрия (I) и сульфат магния, I и хлористый кальций, I и бенадрил, I и кодеин фосфат, сульфатазол натрия и кодеин фосфат, сульфатазол натрия и хлористый кальций, бенадрил и йодистый калий, кодеинфосфат и йодистый калий. Во всех случаях брались эквивал. р-ры, а наблюдение за осаждением велось через неделю. Во всех опытах полученные осадки, выпавшие за счет ионной несовместимости, принадлежали лекарственному в-ву, а не слабым основаниям или к-те. Приведены опытные таблицы для всех перечисленных выше случаев. В. Рабинович

40674. К вопросу о стабильности медикаментозных кристаллогидратов. Цукел (Contribuții la studiul stabilității cristalohidraților medicamentoși. Tuclei N.), Farmacia (Român.), 1957, 5, № 2, 114—123 (рум.; рез. русск., франц., англ., нем.)

Изложены результаты исследований стабильности 16 медикаментозных кристаллогидратов в зависимости от т-ры, давления пара и влажности воздуха. Из составленных автором таблиц следует, что эти кристаллогидраты должны храниться в условиях небольших колебаний т-ры и постоянной влажности воздуха.

А. Вавилова 40675. Совместимость некоторых связующих для глазных лекарств. Вильямсон (The compatibility of some ophthalmic vehicles. Williamson Margaret), Australas. J. Pharmacy, 1957, 38, № 447, 238—240, 241 (англ.)

Дано несколько рецептов для в-в, способных совмещаться с глазными препаратами, делая их наиболее удобными в применении. Экспериментально установлено, что ни одно связующее из органич. ртутьсодержащих в-в или четвертичных аммонийных соединений

не способно совмещаться со всеми глазными препаратами. Однако доказано, что ртутные препараты наиболее подходящи для совмещения с флуоресцеином натрия, физиостигминсалицилатом и нитратом пилокарпина. Приведены опытные таблицы, показывающие степень совмещения некоторых в-в с глазными лекарствами способом установления характера полученной смеси (прозрачный р-р, опалесцирующий р-р или визуально ощутимый осадок). В. Рабинович

40676. Приготовление гидроокиси алюминия медицинского назначения. Ван Ши-чжун, Хуасюэ шицзе, 1955, № 6, 281 (кит.)

40677. Крахмал, производные крахмала, побочные продукты и их значение в фармации. Кемпф (Stärke, Stärkederivate und Stärkenebenprodukte und ihre Bedeutung für die Pharmazie. Kempf Wolfgang), Dtsch. Apoth.-Ztg, 1957, 97, № 9, 179—184 (нем.)

Обзор свойств крахмала (K), его эфиров, ультраамилопектина, неклеистерирующегося K, K-геля, пенообразующего K (бензил-K), K для питательных сред, декстрана и деполимеризованного декстрана, K сиропа, глюкозы, левулезы, глюконовой к-ты, а также применение этих продуктов для фармацевтич. практики (пудры, гели, капсулы, облатки, пасты, мази, слизи, таблетки и др.). О. Магидсон

40678. Бензилбензоат. Кутоб, Берлидж (Benzyl benzoate, a review. Kutob Safwat, Burlage Henry M.), Amer. Profess. Pharmacist, 1956, 22, № 11, 1011, 1016, 1043—1044 (англ.)

Обзор фармакологич. свойств бензилбензоата и его применений в медицине. Библ. 31 назв. О. Магидсон

40679. Восстановление л-нитросалициловой кислоты в л-аминосалициловую кислоту. Михайлова Л. А., Солодарь Л. С., Овчинникова Е. А., Козырева Г. В., Самурова С. И., Ефремова Л. Н., Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 4, 623—629 4-аминосалициловую к-ту (ПАСК) (I), с выходом 80—85% теоретич., получают каталитич. восстановлением водородом (скелетный никелевый катализатор) при нормальном давлении и т-ре 30—40° 4-нитросалициловой к-ты (II). Показано, что важным фактором процесса восстановления является pH среды, начальное значение которого (5,5—5,8) поддерживают прибавлением свободной II к первоначальному р-ру аммонийной соли II. Полученный продукт содержит 99% I. А. Вавилова

40680. Простейшие и скоростные вакуумно-химические способы для первичной обработки китайских лекарственных трав. Ян Шу-сюнь, Хуасюэ шицзе, 1955, № 4, 146—147 (кит.)

40681. Витамин А рыбьих жиров. II. Методы определения; единицы измерения; концентрация; стойкость и стабилизация. Креах (La vitamine A des huiles de foie de poissons. II. Méthodes de dosage — unités — concentration — stabilité et stabilisation. Creach P. V.), Oleagineux, 1956, 11, № 4, 223—230 (франц.)

О флуориметрич., спектрофотометрич. и биологич. методах определения витамина А (I) в рыбьем жире. Об единице измерения I, установленной в 1949 году собранием подкомитета жирорастворимых витаминов Всемирной организации здравоохранения: кол-во кристаллич. ацетата I, эквивалентное 1 м. е. каротина, составляет 0,34 γ, отвечающих 0,3 γ спирта I, 1 г которого содержит  $3,3 \cdot 10^6$  м. е. Для спектрофотометрич. определения фактор конверсии 1900. Биологич. активность рыбьего жира обуславливается самим I—A<sub>1</sub> (аксирофтолом) и еще двумя в-вами (неовитамином и витамином A<sub>2</sub>). Приведены их структурные ф-лы, содержание неовитамина в рыбьем жире разного про-



исхождения и способы концентрирования I. Сообщение I см. РЖХим, 1958, 6060. Л. Михельсон

40682. Первые опытные шаги в изготовлении питуитрина. Ким Сан-тхэ, Чосон Ыхак, 1955, № 9, 23—24 (кор.)

40683. Опыт применения сменной среды для гриба при производстве пенициллина. Конокотина А. Г., Норкина С. П., Сб. научн. тр. Ленингр. хим.-фармацевт. ин-т, 1957, 3, 26—29

40684. Саркомицин. Купер (Sarkomycin. Cooper Peter), Brit. and Overseas Pharmacist, 1957, 110, № 1, 11—12 (англ.)

Обзор методов получения, анализа и свойств выделенного ферментацией с *Streptomyces erythromyces* саркомицина. О. Магидсон

40685. Способ получения растворов некоторых сульфамидов. Одекер (A method of preparing solutions of certain sulfonamide powders. Odejar Domingo I.), Philippine J. Animal Ind., 1956, 16, № 1—2, 11—16 (англ.)

Для приготовления р-ров трудно растворимых сульфамидов применяют мол. кол-во р-ра NaOH и доводят водой до требуемой конц-ии, стерилизуют в автоклаве 30 мин. при  $\sim 115^\circ$ , а в полевых условиях 30—60 мин. в кипящей воде. Даны расчеты по приготовлению р-ров сульфаниламида, сульфина, сульфодимезина, сульфазина, норсульфазола и др.

О. Магидсон

40686. Приготовление йод-пиперазинового раствора. Лоренц, Мэрэшоу (Prepararea soluției de iod-piperazină. Leorent L., Mărașoiu Gh.), Farmacia, 1955, 3, № 2, 66—67 (рум.)

40687. Окрашивание растворов селены. Стил, Браун (The colouring of mercuric chloride solutions. Steel K. J., Brown W. R. L.), Pharmac. J., 1957, 178, № 4865, 60—61 (англ.)

По Британскому фармацевтическому кодексу р-ры  $HgCl_2$  должны иметь предупредительную окраску. Достижение этого добавлением метиленового синего (I) оказалось затруднительным, так как было найдено, что I не совместим с  $HgCl_2$  и дает осадки. Были испытаны другие красители, из которых наиболее подходящими для подкраски в синий цвет оказались индигокармин и трипановый синий.

О. Магидсон

40688. Суспензия прокаинпенициллина G (новоциллина) для приема внутрь. Сабатини, Гьюленик (Oral suspension of procaine penicillin G. Sabatini Gloria R., Gulesich John J.), J. Amer. Pharm. Assoc. Pract. Pharmacy Ed., 1956, 17, № 12, 806—808 (англ.)

Наилучшей прописью для приготовления указанной суспензии оказалась смесь, содержащая 85 000 ед/мл в составе из (в %): глюконата Na 25, цитрата Na 10, сорбита 40, соответствующие вкусовые вещ-ва, отдушки и консерванты. Такая суспензия сохраняет свой вкус и стабильность не менее года хранения при  $20^\circ$ .

О. Магидсон

40689. Сравнение свойств одноосновного фосфата морфина с сульфатом морфина в таблетках для подкожных впрыскиваний. Хейк (Comparison of monobasic morphine phosphate with morphine sulfate in hypodermic tablets. Hüyck C. Lee), Drug Standards, 1956, 24, № 6, 206—211 (англ.)

Одноосновной фосфат морфина  $C_{17}H_{19}O_3N \cdot H_3PO_4 \cdot 0.5 H_2O$  (I), растворим в воде 1:5, в то время как сульфат 1:15. Кристаллизационная  $H_2O$  удерживается фосфатом более прочно. Таблетки I для подкожных впрыскиваний хранились 6 месяцев в темноте, на свету при  $\sim 20^\circ$ , в открытых и закрытых флаконах при  $45^\circ$ . Сравнение показало, что при этом в таблетках и полученных из них р-рах I более стоек, чем сульфат. Свежеприготовленные таблетки с I можно

быстро сушить нагреванием, чего не допускают таблетки с сульфатом. Большая устойчивость I есть результат более прочного связывания кристаллизационной воды.

О. Магидсон

40690. Оценка различных эмульгаторов, включая полиоксэтиленсорбитанмоностеарат (твин 60), для парентерально применяемых жирных эмульсий. Ламберт, Миллер, Фрост (The evaluation of various emulsifiers including polyoxyethylene sorbitan monostearate (tween 60) for parenteral fat emulsions. Lambert G. Frederick, Miller Johnathan P., Frost Douglas V.), J. Amer. Pharm. Assoc. Scient. Ed., 1956, 45, № 10, 685—691 (англ.)

Произведена оценка различных эмульгаторов (I) в отношении их пригодности к применению в продажных жирных эмульсиях, предназначенных для внутривенного лечения ими. Изучены следующие I: альбо 28 (глицерилмоностеарат), тритон А-20 (алкилированный арилполиэфирный спирт), демаль 14 (эфир жирной к-ты и многоатомного спирта), твины 60 и 61 (полиоксэтиленсорбитанмоностеарат), твин 65 (полиоксэтиленсорбитантристеарат), твины 80 и 81 (полиоксэтиленсорбитанмонооалат), метоцел (метилцеллюлоза), крейстей тип D' (Са-соль сернокислых эфиров коллоидального углеводного комплекса), крейстей тип X (тот же состав, что и D', но с дистеарилцитратом), эмульфор ON (полиэтиленовый эфир олеилового спирта), игепал СА (полиэтиленовый эфир изооктилового фенола и олеилпептиды), марасперс N<sup>4</sup> и СВ<sup>4</sup> (диглицерилсульфат Na). Наилучшие результаты были получены с твином 60, который и подвергли подробному изучению. Опыты на животных с эмульсиями, стабилизированными 0,5%-ным р-ром твина 60, дали обнадеживающие результаты, но результаты клинич. исследования таких эмульсий оказались неудовлетворительными для применения их в клинич. практике.

Л. Михельсон

40691. Суппозитории и основы для них. Хопп (Noen betraktninger omkring suppositorier og enkelte suppositoriegrunnmasser. Hopp Gunnar), Farm. revy, 1957, 56, № 13, 251—259 (норв.; рез. англ.)

Обзор. Библ. 26 назв.

А. В.

40692. Сухие мази — стрептоцидовая, сульфидиновая и цинковая в таблетках. Бостоганашивили В. С., Сб. тр. Тбилисс. н.-и. хим.-фармацевт. ин-та, 1956, кн. 8, 135—136

Разработана методика приготовления сухих мазей (СМ) в таблетках: стрептоцидовой, сульфидиновой и цинковой. Основа СМ — тиха-аскане — высушенная и измельченная асканская глина типа бентонита. СМ готовят, смешивая 70 г тиха-аскане со 100 г действующего в-ва (ДВ) и таблетирова сухую массу (вес таблетки 1,7 г). По мере надобности таблетки растирают, добавляют 8,3 г дистил. воды, размешивают и получают 10 г мази с 10% ДВ. Предложены аналитич. методы колич. определения ДВ в СМ. Приготовление СМ облегчает их транспортировку и хранение, а также имеет большое значение для снабжения в полевых условиях армии и для местностей с жарким климатом.

А. Вавилова

40693. Новое в производстве лекарственных таблеток и контроле производства. Поллард, Томсон (Some recent developments in tablet manufacture and control. Pollard E. B., Thomson J. A.), Australas. J. Pharmacy, 1957, 38, № 447, 229—235 (англ.)

Обзор новейших достижений в произ-ве фармацевтич. таблеток и контрольных приборов произ-ва. Приводимые сведения относятся к началу 1957 г. Указаны новейшие образцы оборудования в различных стадиях переработки сырья, в частности в стадиях дробления

и измельчения, просеивания и грохочения, развески и сортировки, мокрого размешивания сырьевой лекарственной массы, мокрой грануляции, сушки, сухой грануляции, окончательного смешения, прессования. Приведено 6 рисунков с общим видом новейшего оборудования: мельница для измельчения, звездно-планетарный смеситель, передвижная сушилка, полочный смеситель, контрольный прибор для определения твердости, новая конструкция пресса.

В. Рабинович  
40694. **Возможности применения полярграфии в фармации.** Волкова (Die Anwendungsmöglichkeiten der Polarographie in der Pharmazie. Volkova V.), Acta chim. Acad. sci. hung., 1956, 9, № 1—4, 247—263 (нем.; рез. англ.)

Обсуждено использование прямых и косвенных определений. Описаны аналитич. методы для некоторых типов медикаментов (тinctur, экстрактов, таблеток и т. д.); рассмотрены различия между хим. строением определяемых соединений (таких как альдегиды, кетоны, галогенпроизводные, гетероциклы, соединения, хиноны, гидрохиноны и т. д.) с точки зрения полярграфии. Библ. 69 назв.

А. Вавилова  
40695. **Полярграфическое определение бромурала и адалина.** Волкова (Polarografické stanovení a rozlišení bromisovalu a bromadalu. Volková Věra), Českosl. farm., 1956, 5, № 4, 203—206 (чеш.; рез. русск., англ., нем.)

Бромурал (I) и адалин (II) восстанавливаются на ртутном капельном электроде, причем собственной восстановительной волне предшествует адсорбционная волна. При повышении pH потенциалы полуволи перемещаются к отрицательным значениям на 30 мВ/pH. Для I потенциалы полуволи в кислой среде лежат в пределах от —0,2 до —0,4 по отношению к насыщ. к. з.; для II они более положительны (примерно на 100 мВ); при 20° в щел. среде гидролиз I и II протекает различно, что приводит к различному понижению высоты волн I и II и используется для определения I и II в их смесях. Раздельное определение I и II как таковых и в препаратах проводят в кислой среде (в качестве электролита применяют 0,1 M водно-спирт. р-р HCl или ацетатные буферы); при совместном присутствии I и II сначала определяют в кислой среде их сумму, считая на I, затем гидролизуют 0,5 M NaOH при 20° и определяют I в виде α-бромизовалериановой к-ты. В полученную разность между определениями в кислой и щел. среде вводят поправку на мол. веса I и II и получают код-во II. Поправка на разность коэф. диффузии не нужна.

Ю. Вендельштейн  
40696. **Полярграфическое определение «немурала» в таблетках.** Блажек (Polarografické stanovení 4-oxu-3-acetylaminofenylarsonanu methylesteru kyseliny N-methyltetrahydropyridin β-karbonové (Nemuralu Hoechst) v tabletách. Blažek Josef), Českosl. farm., 1956, 5, № 4, 208—209 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

Разработан быстрый и точный метод полярграфич. определения 4-окси-3-ацетиламинофениларсината метилового эфира N-метилтетрагидропиридин-β-карбонистой к-ты (I) в среде 0,1 н. р-ра LiCl, в которой I образует хорошо измеряемую волну диффузионного тока. Навеску, отвечающую 50 мг активного в-ва, растворяют в 50 мл 0,1 н. LiCl, фильтруют, в прозрачном фильтрате проводят определение (1, 2 в), применяя ячейку Калусека с насыщ. каломельным электродом. Расчет производят сравнением высоты волны образца с таковой стандарта.

Ю. Вендельштейн  
40697. **Полярграфическое определение бромхолина.** Душинский (Polarografické stanovení bromchoínu (kathesinu). Dušinský G.), Českosl. farm., 1956, 5, № 4, 202—203 (словацк.; рез. русск., англ., нем.)

Катезин (бромистый 2-бромэтилтриметиламмоний) (I), применяемый в качестве сосудорасширяющего средства, в отличие от неокатезина (йодистого 2-оксиэтилтриметиламмония) восстанавливается на ртутном капельном электроде; 0,005—0,025 г I растворяют в 50 мл дистил. воды, фильтруют, к 9 мл р-ра прибавляют 1 мл 1%-ного водн. р-ра основного фуксина и 10 мл 0,5 M р-ра бората Na, продувают инертным газом и полярграфируют, начиная от —0,6 в. Конц-ию устанавливают по калибровочной кривой; потенциал полуволи I при указанных условиях равен —1,06 в. Определение можно проводить в присутствии большого кол-ва хлоридов и теобромия. При анализе р-ров для инъекции последние разбавляют дистил. водой.

Ю. Вендельштейн  
40698. **Полярграфическое определение адреналона.** Душинский (Polarografia metylaminoacetopyrókatechínu (adrenalónu). Dušinský G.), Českosl. farm., 1956, 5, № 4, 196—199 (словацк.; рез. русск., англ., нем.)

Разработан метод полярграфич. определения метиламинацетипрокатекина (I), основанный на восстановлении связи —C=O на ртутном капельном электроде, причем восстановление протекает во всей области pH в двух волнах. Для колич. определения I пользуются средой 0,025 M Na<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, в которой можно определить также продукты окисления I, т. е. установить степень окисления I. Разработанный способ позволяет определять I в смеси с адреналином или другими фенольными соединениями. Р-ры для инъекций перед определением разбавляют до конц-ий 5—40 мг%, прибавляют одинаковое кол-во р-ра Na<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, удаляют из р-ра воздух и полярграфируют, начиная от —1,2 в сравнительно с н. к. з. (потенциал полуволи —1,5 в); для определения продуктов окисления полярграфируют в тех же условиях, но начиная от —0,2 в, причем волны при —0,6 в и 1,0 в характеризуют степень разложения.

Ю. Вендельштейн  
40699. **Комплексометрическое титрование при контроле галеновых препаратов.** Шаршунова (Komplexometrische Titrationen zur Kontrolle galeinischer Präparate. Saršunová Magda), Pharmazie, 1957, 12, № 1, 33—35 (нем.)

Разработан скорый метод колич. определения CaCO<sub>3</sub> в серных мазях, основанный на титровании Ca<sup>2+</sup> р-ром комплексона III (ди-Na-соль этилендиаминтетрауксусной к-ты) в присутствии мурексида как индикатора, а также скорый метод определения HCN в горькоминдальной воде титрованием р-ром сульфата Ni, устанавливаемым по р-ру комплексона III.

О. Магидсон  
40700. **Производные барбитуровой кислоты. Исследование и количественное определение в фармацевтических препаратах.** Стенья, Ланьер, Тьеж, Робине (Les barbituriques. Recherche et dosage dans les préparations pharmaceutiques. Stainier C., Lapière Ch., Tiège-Robinet S. de, M-me), Ann. pharm. franc., 1956, 14, № 5, 384—398 (франц.)

Изучено отношение обычных барбитуратов, проминала, эвипана (гексенала), пентотала (тиопентала), дифантоина (дифенина), милонтина, тридиона (триметина), майсолина (гексамидина), доридена, перседона (тетридина), седуллона, нолудара (димерина), адалина, фенилацетилмочевины к реактивам: Миллона, Дениже, уксуснокислой ртуть, Парри, Цвиккера, ксантитролу. Полученные р-ции сопоставлены с поведением в этих условиях сульфамидов и пуринов. На основе этих данных разработано хроматографич. определение на бумаге миним. обнаруживаемых кол-в барбитуратов.

О. Магидсон



**40701. Определение и идентификация пириметамин и его препаратов. Дрей** (The assay and identification of pyrimethamine and its preparations. Drey H. E. A.), J. Pharmacy and Pharmacol., 1957, 9, № 11, 739—746 (англ.)

Порошок, содержащий ~50 мг пириметамин (2,4-диамино-5-п-хлорфенил-6-этилпиримидин) (I), обрабатывают 5%-ной  $H_2SO_4$  при 50° и фильтруют. В фильтрате I осаждают нагреванием с 5%-ным р-ром фосфорновольфрамовой к-ты. Через 1 час смесь фильтруют, осадок сушат при 50° и затем при 110°. 1 г остатка соответствует 0,2040 г  $C_{12}H_{13}N_4Cl$ . Определение I в смеси с хинином основано на наблюдении, что в 0,1 н. HCl длина волны  $\lambda_{max}$  I совпадает с минимумом абсорбции хинина. 2 HCl. Последнее соединение имеет характеристич. линию абсорбции при 347 мμ, при которой I фактически прозрачен. Из таблеток с сульфогуанидином I извлекают  $CHCl_3$  (растворимость I в  $CHCl_3$  составляет 0,75%, сульфогуанидина 0,0010%). Приведены также качеств. р-ции на I.

М. Щербачева

**40702. Исследование хлоргидрата дифенилгидрамина и его 4-метил-, 2-метил- и 2,6,2',6'-тетраметилпроизводных. Эйкел, Хофстра, Наута** (Investigation of diphenhydramine hydrochloride (benadryl, benodine) its 4-methyl-(neo-benodine, toladril), 2-methyl-(disipal) and 2,6,2',6'-tetramethyl (BS 5933) homologues. Eijkel G., Hofstra R., Nauta W. T.), Pharmaz. weekbl., 1956, 91, № 13, 461—474 (англ.)

Ввиду отсутствия официальных прописей (кроме I) для анализа хлоргидрата β-диметиламиноэтилбензгидрилового эфира (I) (бенадрил, бенодин), хлоргидрата β-диметиламиноэтил-4-метилбензгидрилового эфира (II) (необенодин, толадрил), хлоргидрата β-диметиламиноэтил-2-метилбензгидрилового эфира (III) (дисипаль) и хлоргидрата β-диметиламиноэтил-2,6,2',6'-тетраметилбензгидрилового эфира (IV) (BS 5933) авторы приводят литературные данные о свойствах и методах испытания I, II, III и IV и предлагают проект прописей по технич. условиям и способам качеств. и колич. определения указанных в-в как таковых и в простых таблетках с покрытием.

Ю. Вендельштейн

**40703. Сравнительное исследование двух методов анализа резерпина. Маннелл, Ормарк** (A comparative study of two methods of assay for reserpine. Mannell W. A., Allmark M. G.), Drug Standards, 1956, 24, № 1, 6—10 (англ.)

Изучено 2 опубликованных в печати метода анализа резерпина (I) в фармацевтич. препаратах [РЖХим, 1955, 34801; 1958, 18972] на 29 промышленных образцах таблеток I. Метод, основанный на определении величины УФ-абсорбции, оказался не пригодным для некоторых марок таблеток I. Флуориметрич. метод позволяет достаточно точно, быстро и несложно определять I в таблетках, эликсирах и инъекционных р-рах.

Л. Михельсон

**40704. Определение алкалоидов при помощи хроматографии на бумаге в мазах, расширяющих зрачок. Посо, Пла, Суньер** (Determinación cromatográfica sobre papel de alcaloides en pomadas midriáticas. Pozo A. del, Pla J. M., Suñer F.), Gac. Lénica acta, 1955, 8, № 1-2, 27—42 (исп.)

Образец мази весом 2 г растворяли в 5—10 мл эфира, экстракт встряхивали 20 мин. с 20 мл воды и 5 мл 1 н. HCl, а затем дважды с 5 мл 1 н. HCl. Водн. слой объединяли и подщелачивали (по лакмусу) води.  $NH_3$ , а затем встряхивали с 20, 10 и 5 мл смеси  $CHCl_3$  с эфиром (1:1), каждый раз по 20 мин. Органич. слой высушивали над  $Na_2SO_4$ , фильтровали, фильтр и осадок промывали смесью  $CHCl_3$  с эфиром, фильтраты упаривали. Остаток (алкалоиды) растворяли в изо- $C_3H_7OH$ .

Одну каплю полученного р-ра наносили на бумагу (ватман № 1), предварительно обработанную 0,2 М  $KH_2PO_4$  и  $K_2HPO_4$  при pH 6,7. В качестве р-рителя наилучшие результаты давал  $C_5H_{11}OH$ , насыщ. водой. Для идентификации алкалоидов применяли реактив, приготовленный из 7 г KJ и 1,5 г субнитрата Bi (Jentzsch K., Scient. Pharm., 1952, 20, 216). Хроматограммы проявляли погружением в реактив или его распылением на бумаге. Незначительные колебания т-ры мало отражаются на значении  $R_f$ . Пятно, характерное для атропина, является ярко-оранжевым, удлиненной формы, с четкими краями, оптимальная конц-ия 40 γ,  $R_f$  0,16 при 5° и 0,21 при 15°. Нижне приведены те же значения для следующих алкалоидов: этилморфин, красное круглое пятно, 80 γ, 0,40, 0,51; скополамин, красное круглое пятно, 40 γ,  $R_f$  0,55 при 15°; кокаин, бесформенное бесцветное пятно с нечеткими краями, 40 γ,  $R_f$  0,58 при 5° и 0,73 при 15°; хинин, крупное овальное пятно с бесцветным ободком, если конц-ия хинина > 30 γ,  $R_f$  0,78 при 15°; оптохин, 40 γ,  $R_f$  0,88 при 15. Способ может быть применен для мазей, содержащих различные смеси перечисленных алкалоидов.

**40705. Предложения к Германской фармакопее** (изд. 7-е) по статьям: «Воск желтый» и «Воск белый». Боргс, Тейхерт (Vorschlag zum DAR 7 für die Artikel «Cera flava» und «Cera alba». Bogs U., Teichert M.), Pharmaz. Zentralhalle, 1956, 95, № 11, 432—435; Pharmazie, 1956, 11, № 7, 456—458 (нем.)

Проекты новых статей для 7-го издания Германской фармакопее, существенно отличающиеся новым способом определения уд. веса воска при помощи весов Мора-Вестфали и новым способом определения т-ры плавления вращением термометра, шарик которого погружен в расплавленный воск, в горизонтально положенной конич. колбе, пока затвердевающий воск не скрепит термометр с колбой. См. также РЖХим, 1958, 18975.

О. Магидсон

**40706 П. Вещества, действующие на дыхательный центр, и их синтез** (Substance with action on the respiratory centre, and process for preparing it synthetically) [Farmaceutici Italia Soc. An.]. Англ. пат. 733576, 13.07.55

Указанные в-ва, в больших дозах обладающие также активностью кураре, представляют собой соли основания  $N=CHNHCN=C=CH=CHCOOCH_2CH_2N^+(CH_3)_3$ ,

которое может рассматриваться как продукт этерификации β-имидазол-4 (или 5)-акриловой к-ты β-оксиэтилтриметиламмония. Соли получают с 2 эквивалентами кислотного радикала (имея в виду основные атомы N имидазольного кольца в положениях 1 и 3). Свободное основание названо мурексином. Соли получают обработкой 2-хлорэтилового эфира α-хлор β-[имидазол-4 (5)]-пропионовой к-ты триметиламином в автоклаве, в горячем р-ре, предпочтительно в неполярном р-рителе, причем получают хлорид, который можно превратить в пикрат, а последний в другую соль кипячением с солью дезинфицирующего в-ва катионного характера. В примере описано взаимодействие дицикмата мурексина, полученного указанным выше способом, с дихлоргидратом 2,4-дигуанидинфениллаурилового эфира в кипящем води. р-ре, осаждение дицикмата эфира и превращение в хлоргидрат хлорида мурексина.

**40707 П. Метод производства соединений параметилбензолметилсульфона и сульфаниламидов** Исидата [Еситоми сэйяку кабусики кайся]. Японск. пат. 993, 25.02.54

Указанные соединения хорошо растворимы в воде, эффективны против аэробных и анаэробных болезнетворных бактерий и являются хорошим лечебным средством. 22,2 г парааминометилбензолметилсульфон-хлорида растворяют в 60 мл воды, 27,7 г Na-соли сульфатазола растворяют в 150 мл воды, р-ры сливают, размешивают, охлаждают и получают кристаллы с т. пл. 148—150°.

А. Фрадкин

**40708 П. Способ получения бензолсульфонилмочевин.** Рушиг, Вагнер, Коргер, Аумюллер, Шольц, Бендер (Verfahren zur Herstellung von Benzolsulfonylharnstoffen. Rurschig Heinrich, Wagner Hans, Korger Gerhard, Aumüller Walter, Scholz Josef, Bänder Alfred) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormalis Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 965400, 6.06.57

Соединения ф-лы  $RC_6H_5SO_2NHCONHC_6H_5$  (I) (где R — H, алкил или алкокси) обладают ценными терапевтич. свойствами и способны, в частности, стойко и в значительной степени снижать содержание сахара в крови диабетиков. I обладают малой токсичностью и пригодны для перорального применения. 33 г  $C_6H_5NH_2$  (циклогексиламин) (II) и 81 г N-4-метилбензолсульфонилэтилуретана нагревают 18 час. при 110° в 150 мл метилгликоля. Горячую смесь обрабатывают р-ром  $Na_2CO_3$ , охлаждают, фильтруют и фильтрат подкисляют при охлаждении. Осадок отделяют, растворяют его в разб. аммиаке, фильтруют и подкисляют  $CH_3COOH$ . Осадок отфильтровывают, промывают водой, растворяют в горячем спирте и высаживают водой. С хорошим выходом получают I (R —  $4-CH_3$ , т. пл. 170°). Суспензию 40 г  $n-C_2H_5C_6H_4SO_2NH_2$  в 150 мл ацетона обрабатывают 150 мл 2 н. р-ра NaOH. В р-р вводят с перемешиванием в течение 30 мин. при 10° 32 г  $C_6H_5NCO$ . Перемешивают еще 2,5 часа, разбавляют 2 л воды и подкисляют 2 н. HCl-к-той. Осадок отделяют и дважды извлекают 2,5 л разб. аммиака (1:75). Вытяжки фильтруют и подкисляют 2 н. HCl-к-той. Выпавший осадок вновь пересаживают из 3 л разб. аммиака (1:75). Получают с хорошим выходом I (R —  $4-C_2H_5$ ), т. пл. 159—160,5° (из 50%-ного сл.). Аналогично синтезированы N-(3-метоксибензолсульфонил)-N'-циклогексилмочевина, т. пл. 140—142°; N-(бензолсульфонил)-N'-циклогексилмочевина, т. пл. 190—192°; N-(3-метилбензолсульфонил)-N'-циклогексилмочевина, т. пл. 141—142°.

М. Каплун

**40709 П. Четвертичные соли хлорфеноксиметиламинов.** Барбер, Грин (Quaternary salts of chlorphenoxymethylamines. Barber James Harry, Green Maurice Berkeley) [May and Baker Ltd]. Пат. США 2734918, 14.02.56

Феноксиметилгаллоиды общей ф-лы  $ROCH_2X$  с третичными аминами общей ф-лы  $NR'R''R'''$  образуют четвертичные соли общей ф-лы  $R(OCH_2N^+R'R''R''')X^-$  (I), где R — фенил, фенилленнафтил, а также фенил и нафтил, замещ. по крайней мере одной группой CN, NO<sub>2</sub>, галогеном, нижней алкил- или нижней алкоксигруппой; X — Cl, Br; R' — алкил, аракил или циклоалкил; R'' и R''' — алкилгруппы, содержащие ≤ 4 атомов C; R'', R' и R' могут вместе представлять остаток гетероциклич. третичного амина; n = 1 или 2. Р-цию можно проводить в р-рителях (вода, сл., хлф., эф., бвл.). После окончания экзотермич. р-ции смесь нагревают короткое время при 80—100°; образовавшуюся I выделяют фильтрованием, кристаллизацией, экстракцией, выпариванием или другим подходящим методом. Смешивают 0,51 г 3,5-диметил-4-хлорфеноксиметилхлорида и 0,4 г диметил-н-октиламина в 1 мл  $C_6H_6$ , через 15 мин. смесь кипятят 5 мин., осадок промывают  $C_6H_6$  и получают хлористый (3,5-диметил-4-хлорфеноксиметил)-диметил-н-октиламинный (II), выход 72%, т. пл. 162—163,5° (из хлф.- $CH_3COOC_2H_5$ ).

Аналогично получают хлористые (в скобках указана т-ра плавления в °C): (3,5-диметил-4-хлорфеноксиметил)-диметилизооктил (117—125); (3,5-диметил-4-хлорфеноксиметил)-диметил-н-децил (152—153); (3,5-диметил-4-хлорфеноксиметил)-диметиллаурил (143—144); (3,4-диметил-4-хлорфеноксиметил)-диметилцетил (140—143); (3,4-диметил-4-хлорфеноксиметил)-диметилстеарил (144—147); (2,4-дихлорфеноксиметил) диметил-н-октил (III) (145—146); (2,4-дихлорфеноксиметил) диметил-н-децил (135—136); (2,4-дихлорфеноксиметил)-диметилстеариламинный (129—131). I (в которых R — фенил или алкиламещ. фенил, имеющие в ядре 2 атома Cl; R' — алкил, имеющий > 6 атомов C; n = 1; R'' и R''' — алкилы, имеющие 4 атома C; X — Cl или Br) очень эффективны как поверхностноактивные бактерициды, особенно в качестве поверхностных антисептиков для стерилизации кожи и хирургич. инструментов. Они эффективны против грамположительных и грамотрицательных организмов. Сравнение эффективности с другими четвертичными солями (последовательно указаны: четвертичная соль, разбавление для одинаковой эффективности против *Staph. aureus*, *B. coli* и *Ps. pyocyanea*): I, 1:1024000, 1:16000 и 1:8000; хлористый (3,4-диметил-4-хлорфеноксиметил)-диметилбензиламинный, 1:32000, 1:4000 и 1:2000; хлористый (3-метил-, 4-хлорфеноксиметил)-диметилбензиламинный, 1:16000, 1:4000 и 1:2000; хлористый феноксиметилдиметилбензиламинный, 1:2000, 1:2000 и 1:2000. Бактерицидная активность полученных соединений понижается мало в присутствии крови или сыворотки.

Г. Швехгеймер

**40710 П. α,β-Диарилзамещенные продукты α-алкенонитрилов.** Рориг (α,β-diaryl substitution products of α-alkenenitriles. Rorig Kurt J.) [G. D. Searle & Co.]. Пат. США 2745866, 15.05.56

Указанные соединения общей ф-лы  $Ar(CN)C=CHAr'$  (где Ar и Ar' — ароматич. группы, содержащие 6—12 атомов C, состоящие из ≤ 2 изокарбонциклич. колец, R — низший алкил), применяемые в качестве терапевтич. агентов и полупродуктов для синтеза лекарственных в-в, получают обработкой нитрилов ф-лы  $Ar-CH_2-CN$  в виде их Na-производных кетоном ф-лы  $Ar'-CO-R$  и кипячением смеси с р-рителем, имеющим т. кип. 110—150° (ароматич. углеводороды, такие, как толуол, ксилол). К р-ру  $C_6H_5CH_2CN$  (117 ч.) в кипящем ксилоле (350 ч.) в течение 15 мин. добавляют 39 ч.  $NaNH_2$ ; к Na-производному, не растворимому в ксилоле, добавляют в течение 10 мин. при помешивании 134 ч.  $C_6H_5COCH_2CH_3$ . Реакционную смесь кипятят ~ 30 мин., разлагают водой и обрабатывают 60 ч. лед.  $CH_3COOH$ , водн. смесь экстрагируют эфиром, экстракт сушат  $K_2CO_3$ , обезвешивают активным C, дистиллируют при 135—180°/1 мм, дистилят смешивают с 230 ч. петр. эфира, из которого выкристаллизовывается твердый изомер α,β-дифенил-α-пентенонитрила, т. пл. 109—110° (из лед.  $CH_3COOH$ ), имеющий  $C_6H_5$ -группу в транс-положении. Фильтрат, из которого получили твердый изомер, разгоняют и получают жидкий изомер, т. кип. ~ 117—119°/0,1 мм. 20 ч. транс-изомера растворяют в 200 ч. конц.  $H_2SO_4$  и нагревают до 90°; р-р после охлаждения до 55° в последующие 5 мин. выливают в 1500 ч.  $H_2O$ , причем образовавшийся маслообразный 3-этил-2-фенилгидрид при стоянии кристаллизуется, т. пл. 97,0—98,1° (из 75%-ной водн.  $CH_3COOH$ ). Аналогично получают: α-фенил-β-(п-анизил)-α-пентенонитрил, транс-форма, т. пл. ~ 104,5—105,5° (из лед.  $CH_3COOH$ ), цис-форма, т. кип. 138—143°/0,2 мм, α-β-ди-(п-анизил)-α-пентенонитрил, транс-форма, т. пл. 131,5—132,5° (из лед.  $CH_3COOH$ ), цис-форма, т. кип. 160—166°/0,05 мм, α-(п-хлорфенил)-β-фенилкротонитрил, смесь обеих форм, т. кип. 165—170°/0,5 мм. ИК-спектр поглощения



имеет максимум при 4,5 и 9,1  $\mu$ ;  $\alpha$ -(*n*-трет-бутилфенил)- $\beta$ -(6-метокси-2-нафтил)-кротонитрил, максимум в ИК-спектре при  $\sim 4,5 \mu$ ;  $\alpha$ -(1-нафтил)- $\beta$ -(*m*-нитрофенил)- $\alpha$ -изогексенитрил в виде бесцветной смеси изомеров, растворимой в эфире и слегка в этаноле, максимум в ИК-спектре при  $\sim 4,49 \mu$ . 50 ч.  $\alpha$ -фенил- $\beta$ -(*n*-анизил)- $\alpha$ -пентенонитрила кипятят 18 час. в смеси лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (380 ч.) и 48%-ной  $\text{HBr}$  (283 ч.), реакционную массу после разбавления 4000 ч.  $\text{H}_2\text{O}$  экстрагируют эфиром, масло, оставшееся после отгонки эфира, растворяют в возможно миним. кол-ве теплого  $\text{C}_6\text{H}_6$ , смесь обрабатывают активным  $\text{C}$ , охлаждают, получая при этом коричневые кристаллы  $\alpha$ -фенил- $\beta$ -(*n*-оксифенил)- $\alpha$ -пентенонитрила, их растворяют в 1000 ч. 1%-ного водн.  $\text{NaOH}$ , обесцвечивают, пересаживают и получают белые кристаллы, т. пл. 172—173°.

И. Дорман

**40711 П. N-ацилирование 1-фенил-2-аминопропандиола-1,3 и его производных.** Кересть, Вольф (N-acylation of 1-phenyl-2-aminopropan-1:3-diol and its derivatives. Kereszty, Wolf) [Chinoin Gyogyszer-es Vegyszereti Termek Gyara R. T.]. Англ. пат. 735731, 24.08.55

1-Фенил-2-аминопропандиол-1,3 (I) и его *n*-нитропроизводное обрабатывают эфиром алифатич. карбоновой к-ты в водн. щел. среде в присутствии спирта. Исходный материал можно применять в виде соли с минер. к-той. Полученный продукт можно очищать превращением в кислой среде в O-ацилированный изомер и последующим переводом в щел. среде в N-ацилированное соединение. В примерах *dl*-цис-I ацилируют при N этилацетатом или дихлорацетилируют при N метилдихлорацетатом; полученное соединение изомеризуют в 1-фенил-2-амино-1-дихлорацетоксипропанол-3 спирт. р-ром  $\text{HCl}$  и превращают вновь в N-ацильное соединение с помощью  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . В других примерах описано получение хлорамфеникола из 1-цис-1-(*n*-нитрофенил)-2-аминопропандиола-1,3 и метилдихлорацетата.

Ю. Вендельштейн

**40712 П. Диаминны и их соли.** Сабо, Бруе (Diamines and salts thereof. Szabo Joseph Lester, Bruce William F.) [American Home Products Corp.]. Пат. США 2739981, 27.03.56

Патентуют диаминны общей ф-лы:  $\text{R}-\text{NH}(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_2$ ;  $\text{R}-\text{NH}(\text{CH}_2)_n-\text{NH}-\text{R}'$ ;  $\text{RR}'\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$  ( $\text{R}$ ,  $\text{R}'$ ,  $\text{R}''$  — алифатич., ароматич. алициклич., гетероциклич. радикалы с заместителями или без них,  $n = 2-12$ ). Соединения дают с пенициллином малорастворимые или нерастворимые соли, нетоксичные и служат для выделения пенициллина из водн. р-ров или для получения препаратов пенициллина с длительным действием. 23,6 г дибензальтилендиамин в 100 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  гидрируют над 0,5 г  $\text{PtO}_2$  при 3 атм. 45 мин. и получают  $\text{N,N}'$ -дибензальтилендиамин (I), т. кип. 160°/0,75 мм,  $n_D^{20}$  1,5621, соли (т-ра плавления в °C, растворимость в воде при 30,4° в г/л): диацетат, 110—112, 252,9; дибромгидрат, 300, 30; дихлоргидрат, 294, 23,9; динитрат, 274, 9,04; дифосфат, 232, 38,6; сульфат, 247—250 (из сп.), 15,8; дитиоцианат, 212, —; дисалицилат, 85, —; пикрат, 211, —; оксалат, 275—276, —; лактат, 74, —; формат, 125—126 (из метилэтилкетона), —; глутарат, 115—118, —; малеат, 125—128, —; сукцинат, 172—174, —; валерат, 82—83, —; адипат, 103—105, —; фумарат, 220—223, —; малонат, 124—125, —; аконитат, 140—142, —; тартрат, 215—216, —; кротонат, 110—111, —; цитрат, 201, —; глюконат — сироп; гликолят, 120—121, —; глутамат, 288—289, —; I может быть также получен следующим путем: прикапывают при 0° к 100 мл 98—100%-ной  $\text{HCOOH}$  15 г этилендиамина (II), прибавляют 53 г  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ , кипятят 35 час., удаляют избыток  $\text{HCOOH}$  в вакууме, прибавляют 200 мл 6 н.  $\text{HCl}$ , отделяют дихлоргидрат, т. пл.  $\sim 300^\circ$ .

Фильтрат концентрируют до 100 мл, обрабатывают 40%-ным  $\text{NaOH}$ , извлекают эфир, остаток после сушки и отгонки эфира разгоняют и собирают N-бензальтилендиамин, т. кип. 106°/0,6—0,7 мм (дишкрат, т. пл. 222°), и I, т. кип. 177—206°/0,6—1 мм. Из кристаллич. дихлоргидрата выделяют основание и перегоняют над  $\text{NaOH}$  при 153—158°/0,5 мм, т. пл. 24—25°. Описано также получение I из II и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ . Из пиридина и II получают  $\text{N,N}'$ -дипиридиналь-II с теоретич. выходом, т. пл. 179—180°; при гидрировании его в  $\text{CH}_3\text{OH}$  с  $\text{PtO}_2$  и 54 атм. получен дихлоргидрат  $\text{N,N}'$ -дипиридиналь-II, т. пл. 277—280°; основание, т. пл. 145—146°; диацетат, т. пл. 133—134°; флавианат, т. пл. 230°; пикрат, т. пл. 216° (разл.). Из I и фурфурола получают дифурфурилен-II, который восстанавливают в  $\text{N,N}'$ -дифурфурил-II, т. кип. 131—141°/0,15 мм,  $n_D^{25}$  1,5193; диацетат, т. пл. 100—104°; пикрат, т. пл. 165—167,5°; другая модификация, т. пл. 178°. Нагреванием при 100° 131,1 г 2-гептиламина с 214 г бромистого этилена получен сироп, который с эфиром закристаллизовывается в дибромгидрат  $\text{N,N}'$ -бис-(2-гептил)-II, т. пл. 282°; пикрат, т. пл. 150°; основание, т. кип. 125—127°/2 мм;  $n_D^{20}$  1,4498. Из 44 г коричного альдегида и 15 мл водн. азеотропа-II получен продукт конденсации, который при гидрировании с  $\text{PtO}_2$  и последующей разгонке дал  $\gamma$ -фенилпропанол, т. кип. 101—108°/1 мм,  $n_D^{20}$  1,5309,  $\text{N,N}'$ -бис-( $\gamma$ -фенилпропил)-II, т. кип. 156—162°/0,25 мм,  $n_D^{20}$  1,5551; дихлоргидрат, т. разл. 260—270°. Из циклогексиламина и этиленхлорида получен  $\text{N,N}'$ -дициклогексил-II, т. пл. 82° из разб. спирта (следуют соли, т-ра плавления в °C): дихлоргидрат 315; дибромгидрат, 339; динитрат, 230 (разл.); дифлавианат, 312; фосфат, 313; пикрат, 218; сульфат, > 350; ацетат, 144; при обработке водн. р-ра лактата  $\text{KCNO}$  получена бис-мочевина, т. пл. 248; динитрозо, 130—131. Из 2-амино-4-метилпентана и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  получен  $\text{N,N}'$ -бис-(4-метил-2-пентил)-II, т. кип. 95—97°/1 мм,  $n_D^{25}$  1,4412; из 3,5,5-триметилгексиламина и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}_2$  —  $\text{N,N}'$ -бис-(3,5,5-триметилгексил)-II, т. кип. 149—154°/1,2 мм,  $n_D^{25}$  1,4548; (соли, т-ра плавления °C): диацетат, 105; дихлоргидрат, 256; дибромгидрат, 246; динитрат, 214; сульфат, 290 (разл.). Из *n*-хлорбензилхлорида и II —  $\text{N,N}'$ -бис-(*n*-хлорбензил)-II, диацетат, т. пл. 126°; пикрат, т. пл. 193; аналогично  $\text{N,N}'$ -бис-(2,4-дихлорбензил)-II, пикрат, т. пл. 183° (разл.), нитрованием I кипячением продукта нитрования с 5 н.  $\text{HCl}$  в 70%-ном спирте получают дихлоргидрат  $\text{N,N}'$ -бис-(*n*-нитробензил)-II, т. пл. 295—300°; динитрат, т. пл. 220° (с разл.). Из II и *n*-оксисбензальдегида в  $\text{HCOOH}$  получают дихлоргидрат N-моно-(*n*-оксисбензил)-II (III), т. пл. 24° (из водн. сп.); дишкрат, т. пл. 214°. Восстановление  $\text{H}_2$  +  $\text{PtO}_2$ , моноацетата  $\text{N,N}'$ -бис-(*n*-нитробензил)-II получают  $\text{N,N}'$ -бис-(*n*-аминобензил)-II, т-ра плавления дихлоргидрата > 300°. Из анисового альдегида и II в  $\text{HCOOH}$  — дихлоргидрат  $\text{N,N}'$ -бис-(*n*-метоксисбензил)-II, т. пл. 278—280°; дишкрат, т. пл. 215°; динитрат, т. пл. 220° (разл.). Из тирфена II.  $\text{HCl}$  и  $\text{CH}_3\text{O}-\text{N,N}'$ -бис-(2-пенил)-II, т-ра плавления диацетата 88°. Диметилбензиламиноацеталь с 1-фенилпропиламин и  $\text{HCOOH}$  дают с выделением  $\text{CO}_2$  N-бензил-N'-этилбензил-II, т-ра плавления дихлоргидрата 306° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ); динитрат, т. пл. 278°. Из *n*-ксилиламина и  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$  — дибромгидрат  $\text{N,N}'$ -бис-(*n*-метилбензил)-II, т. пл. 296°; диацетат, т. пл. 116°. Из декаметилениола и бензиламина получают диодгидрат 1,10-бис-(бензиламино)-декан, т. пл. 238°; основание, т. пл.  $\sim 40^\circ$ ; диацетат, т. пл. 99°. Аналогично получены: 1,3-бис-(бензиламино)-пропан, т. кип. 124°/0,55 мм,  $n_D^{20}$  1,5580; диацетат, т. пл. 132°; дибромгидрат, т. пл. 294°; 1,5-бис-(бензиламино)-пентаан, т. кип. 121°/0,85 мм,  $n_D^{25}$  1,5577; диацетат, т. пл. 102°;  $\text{N,N}'$ -бис-( $\beta$ -фенилэтил)-II, т. кип. 210°/1,5 мм; диацетат, т. пл. 114°. И

III, *n*-оксисбензальдегида и  $\text{HCOONa}$  в  $\text{HCOOH}$  получают хлоридат  $\text{N,N'$ -бис-(*n*-оксисбензил)-II (IV), т. пл. 242°; дипикрат, т. пл. 193°; дибромгидрат, т. пл. 218°. Из гексаметилендиамина и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$  получают  $\text{N,N'$ -дибензалгексаметилендиамин, т. пл. 28—30°, при его восстановления получают  $\text{N,N'$ -дибензилгексаметилендиамина, т-ра плавления дихлоргидрата 295°; диацетат, т. пл. 135—136,5°. 2-винилпиридин с II образует *N*-2-( $\alpha$ -пиридилэтил)-II, т. кип. 104—107°/0,3 мм. Восстановлением  $\text{N,N'$ -бис-(3,4-дихлорбензаль)-II получают  $\text{N,N'$ -бис-(3,4-дихлорбензил)-II, т-ра плавления диацетата 145—146°. Аналогично получают дихлоргидрат  $\text{N,N'$ -цинамил-II, т. пл. 288—289°. Восстановлением моноацетил-II  $\text{LiAlH}_4$  получают *N*-этил-II, т. кип. 126—130°. Дибензиламиноэтилхлорид с  $\text{NH}_3$  дает хлоридат  $\text{N,N'$ -дибензил-II, т. пл. 145—149°, основание, т. кип. 175—185°/1 мм,  $n_D^{20}$  1,5652; дипикрат, т. пл. 209—210°.  $\text{N,N'$ -диаллил-II и октилмеркаптан дают  $\text{N,N'$ -ди-3,3'-октилмеркаптопропил-II, т. кип. 180—198°/4,6—4,8 мм.  $\beta$ -токсисэтилхлорид с II образуют  $\text{N,N'$ -ди- $\beta$ -токсисэтил-II, т. кип. 108—116°/3,8—3,9 мм. Описаны следующие дипенициллин-G соли, полученные обменным разложением На-пенициллина-G в воде с водн. р-ром следующих солей замещ. II (последовательно соль II и т-ра плавления дипенициллин-овой соли в °C): дихлоридаты — *N*-монобензил-II, 191; *N*-моно-(*n*-оксисбензил)-II, 131; *N,N'-бис-(*n*-оксисбензил)-II, 140—145; *N,N'-бис-(*n*-аминобензил)-II, 144—148; *N*-бензил-*N'*-( $\alpha$ -этилбензил)-II, 105—108; *N,N'-бис-( $\gamma$ -фенилпропил)-II, 78—83; *N,N'-бис-(этил)-II, 172—173; *N,N'-бис-(1-циклопропилэтил)-II, 73; *N,N'-бис-(гексагидробензил)-II, 151; *N,N'-бис-(4-метилциклогексил-1)-II, 156; *N,N'-диметил-II, 147—149; *N,N'-дигенгидрил-II, 118—119; *N*-метил-II, 252—253; *N*-додецил-II, 232—233;  $\text{N,N'$ -диаллил-II, > 85 (разл.);  $\text{N,N'$ -ди- $\beta$ -циклогексилэтил-II, 118—120; *N*-моно- $\beta$ -циклогексилэтил-II, 231—233; диацетаты:  $\text{N,N'$ -дибензил-II, кристаллизуется с 7,7—9,6%  $\text{H}_2\text{O}$ , 110—135;  $\text{N,N'$ -дипишеронил-II, 112—119;  $\text{N,N'$ -бис-(*n*-хлорбензил)-II, 110—117;  $\text{N,N'$ -бис-(2,4-дихлорбензил)-II, 95—100;  $\text{N,N'$ -бис-(*n*-нитробензил)-II, 95—100;  $\text{N,N'$ -бис-(*n*-метоксибензил)-II, 100—103;  $\text{N,N'$ -бис-( $\beta$ -фенилэтил)-II, 95—102; 1,3-бис-(бензиламино)-пропан, 100—102; 1,5-бис-(бензиламино)-пентаан, 120—140;  $\text{N,N'$ -дифурфурил-II, 83—86;  $\text{N,N'$ -ди-2-тенилэтил-II, 145—147;  $\text{N,N'$ -дициклогексилэтил-II, 155—156;  $\text{N,N'$ -бис-(4-метил-2-пенил)-II, 165;  $\text{N,N'$ -бис-(2-генил)-II, 75—85;  $\text{N,N'$ -бис-(3,5,5-триметилгексил)-II, 90—95;  $\text{N,N'$ -бис-(*n*-метилбензил)-II, 90—97; 1,10-бис-(бензиламино)-декан, 106;  $\text{N,N'$ -бис-(*n*-пропил)-II, 120;  $\text{N,N'$ -бис-(изопропил)-II, 145—150;  $\text{N,N'$ -бис-(*n*-бутил)-II, 155—163;  $\text{N,N'$ -бис-(изобутил)-II, 127—129;  $\text{N,N'$ -бис-(втор-бутил)-II, 135—145;  $\text{N,N'$ -ди-( $\beta$ -токсисэтил)-II, 85—90;  $\text{N,N'$ -ди-(*n*-октил)-декаметилендиамин, 176; *N*-(2-метоксис-6-хлор-9-акридил)-II, > 155 (разл.) 1,2-этилендиамин-бис-(*N*-2-гептилацетамид), 108; дийодидат  $\text{N,N'$ -ди-(изопропил)-декаметилендиамина, 175. О. Магидсон 40713 П. Производные *n*-аминосалициловой кислоты и их получение (Derivatives of para-aminosalicylic acid and their production) [Herts Pharmaceuticals, Ltd]. Англ. пат. 736720, 14.09.55. Патентуются химиотерапевтич. в-ва — соли щел. металла, а также Са-соли 4-(2'-окси-4'-амино)-бензамидо-салициловой к-ты и их получение. В примерах описано приготовление Na- и Са-солей. Ю. Вендельштейн 40714 П. Производные *N*-(3-галло-2-оксипропил)-*n*-аминобензойной кислоты. Уэйсблат, Магерлейн, Майерс, Ханз, Ролфсон (*N*-(3-halo-2-hydroxypropyl)-*p*-amino benzote compounds. Weisblat David I., Magerlein Barne I., Mayers Donald R., Hanze Arthur R., Rolfsen Stanley T.) [The Upjohn Co.]. Пат. США 2737523, 6.03.56.*********

Патентуются производные *n*-аминобензойной к-ты общей ф-лы  $n\text{-RCH}_2\text{CHONCH}_2\text{N(R')C}_6\text{H}_4\text{CO[NHCH(COO-R'')CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{OR''}]$  (I), где  $\text{R} = \text{Cl}$ ,  $\text{Br}$  или  $\text{J}$ ,  $\text{R}' = \text{H}$  или  $\text{ArSO}_2$ ,  $\text{R}'' = \text{H}$  или алкил,  $n = 0-7$ , и способ их получения по схеме:  $n\text{-R'NHC}_6\text{H}_4\text{CO[NHCH(COO-R'')CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{OR''}]$  ( $\text{R}'' = \text{алкил}$ ) (II) +  $\text{RCH}_2\text{CH-CH}_2\text{O(III)} \rightarrow$   
 $\rightarrow \text{I (R'' = алкил)} \rightarrow n\text{-CH}_2\text{-CHCH}_2\text{(R')NC}_6\text{H}_4\text{CO[NHCH(COOH)CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{OR''}]$  (IV)  $\rightarrow \text{I (R'' = H)}$ . I применяются как промежуточные соединения при синтезах, в ряду фолевой к-ты. К р-ру 165,2 г  $n\text{-H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{COOC}_2\text{H}_5$  в 300 мл  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  медленно прибавляют 248 г  $\beta$ -нафталинсульфохлорида, размешивают 35 мин., охлаждают, размешивают с 2 л воды и фильтруют; получают II ( $\text{R}' = \beta\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_2$ ,  $\text{R}'' = \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $n = 0$ ) (IIa), т. пл. 188—191° (из целлосольва). Неочищ. IIa смешивают с 200 г  $\text{NaOH}$  и ~6 л воды, кипятят ~1 час, подкисляют по охлаждению конц.  $\text{HCl}$ , отделяют осадок, размешивают его с 2 л воды и фильтруют; получают соответствующую IIa к-ту (V), выход 300,4 г, т. пл. 230—240°. К смеси 109 г V и 3 л толуола прибавляют за 30 мин. 196 г  $\text{SOCl}_2$ , кипятят 2 часа и фильтруют в горячем виде; получают 120,8 г хлорангидрида V (VI), т. пл. 128—130°. К охлажд. до 15° смеси 50 г VI, 360 мл  $(\text{CH}_2\text{Cl})_2$  (VII) и 55,7 г  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OCOSH(NH}_2\text{)CH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_5\text{H}_{11}$  прибавляют за 20 мин. при < 20° р-р 29,5 г  $\text{N(C}_2\text{H}_5)_3$  в 90 мл VII, размешивают ~1,5 часа, промывают 2 раза по 60 мл водой, 2 н.  $\text{HCl}$  (60 мл), 2 раза по 30 мл насыщ. р-ром  $\text{NaHCO}_3$ , водой и насыщ. р-ром  $\text{NaCl}$ , высушивают, по охлаждению фильтруют и фильтрат упаривают в вакууме; получают II ( $\text{R}' = \beta\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_2$ ,  $\text{R}'' = \text{C}_5\text{H}_{11}$ ,  $n = 1$ ), выход 30 г, т. пл. 123—124,5° (из сл.). Из смеси 407 г  $n\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{-n-NHC}_6\text{H}_4\text{COOH}$  (VIII) и 3,45 л толуола отгоняют 350 мл, прибавляют несколько капель  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  и 50 мл  $\text{SOCl}_2$ , кипятят не менее 0,5 часа и по охлаждению размешивают 2 часа; получают 387 г хлорангидрида VIII (IX), т. пл. 141—142°. Смесь 68 г IX, 48 г  $l\text{-(+)-C}_2\text{H}_5\text{OCOSH(NH}_2\text{)CH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5\cdot\text{HCl}$ , 19 г  $\text{MgO}$ , 250 мл VII и 100 мл воды размешивают при охлаждении 4 часа, фильтруют, органич. слой промывают водой, разб.  $\text{HCl}$ , водой и р-ром  $\text{NaHCO}_3$ , высушивают и разбавляют смесью гексанов; получают I-II ( $\text{R}' = n\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2$ ,  $\text{R}'' = \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $n = 1$ ) (IIb), выход 78 г, т. пл. 125—126°,  $[\alpha]_D^{25} -13,2^\circ$  (в смеси  $\text{CH}_3\text{OH}$  и сл., 1:19); омылением IIb получают соответствующую к-ту. Аналогично получают II ( $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2$ ,  $\text{R}'' = \text{C}_4\text{H}_9$ ,  $n = 1$ ) и II ( $\text{R}' = n\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{SO}_2$ ,  $\text{R}'' = \text{CH}_3$ ,  $n = 1$ ) и соответствующие им свободные к-ты. Смесь 5 г этилового эфира VIII и 3,4 мл III ( $\text{R} = \text{Cl}$ ) нагревают до 135°, прибавляют 2 капли  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ , через 5 мин. охлаждают, растворяют в 50 мл спирта, обесцвечивают углем и упаривают в вакууме; получают I ( $\text{R} = \text{Cl}$ ,  $\text{R}' = n\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2$ ,  $\text{R}'' = \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $n = 0$ ) (Ia), который употребляют для дальнейших превращений без очистки. Аналогично получают I ( $\text{R} = \text{Cl}$ ,  $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2$ ,  $\text{R}'' = \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $n = 0$ ); I ( $\text{R} = \text{Cl}$ ,  $\text{R}' = \text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_2$ ,  $\text{R}'' = \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $n = 0$ ); I ( $\text{R} = \text{Cl}$ ,  $\text{R}' = n\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{SO}_2$ ,  $\text{R}'' = \text{C}_5\text{H}_{11}$ ,  $n = 0$ ); Br- и J-аналоги Ia; I ( $\text{R} = \text{Cl}$ ,  $\text{R}' = n\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2$ ,  $\text{R}'' = \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $n = 1$ ) (Ib); Br- и J-аналоги Ib; I ( $\text{R} = \text{Cl}$ ,  $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2$ ,  $\text{R}'' = \text{C}_4\text{H}_9$ ,  $n = 1$ ); I ( $\text{R} = \text{Cl}$ ,  $\text{R}' = \text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_2$ ,  $\text{R}'' = \text{C}_5\text{H}_{11}$ ,  $n = 1$ ) и I ( $\text{R} = \text{Cl}$ ,  $\text{R}' = n\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{SO}_2$ ,  $\text{R}'' = \text{CH}_3$ ,  $n = 1$ ). Кипящий спирт. р-р неочищ. Ia из описанного выше опыта, содержащий 3 капли р-ра фенолфталеина, подщелачивают 10%-ным р-ром  $\text{NaOH}$  до не исчезающей окраски и разбавляют водой; получают диэтиловый эфир IV ( $\text{R}' = n\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2$ ,  $n = 0$ ) (X), выход 4,1 г, т. пл. 71—72° (из сл.). Аналогично получают диэтиловые эфиры IV ( $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2$ ,  $n = 0$ ), IV ( $\text{R}' = \text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_2$ ,  $n = 0$ ) и диамидовый эфир IV ( $\text{R}' = n\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{SO}_2$ ,  $n = 0$ ). Смесь 1,3 г Ib, 20 мл метилэтилкетона, 0,17 г  $\text{NaHCO}_3$  и 3 мл воды кипятят 40 мин., упаривают в



вакууме; остаток растворяют в смеси эфира и сильно разб. водн. спирта, эфирный слой промывают разб.  $H_2SO_4$ , водой, насыщ. р-ром  $NaHCO_3$ , водой и насыщ. р-ром  $NaCl$ , фильтруют через безводн.  $Na_2SO_4$  и упаривают; получают диэтиловый эфир IV ( $R' - n-CH_3-C_6H_5SO_2$ ,  $n = 1$ ) (XI), выход 87,5%. Аналогично получают дибутиловый эфир IV ( $R' - C_6H_5SO_2$ ,  $n = 1$ ), диамилловый эфир IV ( $R' - C_{10}H_7SO_2$ ,  $n = 1$ ) и диметиловый эфир IV ( $R' - n-ClC_6H_4SO_2$ ,  $n = 1$ ). Р-р 5 г X и 0,56 г KOH в смеси 16 мл воды и 40 мл диоксана нагревают при 60° 1 час, разбавляют по охлаждению водой, обрабатывают эфиром и водой, р-р подкисляют разб.  $H_2SO_4$ ; получают IV ( $R' - n-CH_3C_6H_5SO_2$ ,  $n = 0$ ) (IVa), выход 3,69 г, т. пл. 124–127° (из разб. сп.). Аналогично получают соответствующие IV из других указанных выше сложных эфиров. Р-р 2,01 г IVa в 30 мл 0,57 н. HCl в эфире размешивают 2 часа при ~20° и упаривают; получают 1,65 г I ( $R - Cl$ ,  $R' - n-CH_3C_6H_5SO_2$ ,  $R'' - H$ ,  $n = 0$ ), т. пл. 157–161°. Аналогично получают другие I ( $R - Cl$ ,  $R'' - H$ ), где  $R' - C_6H_5SO_2$ ,  $n = 0$ ;  $R' - \beta-C_{10}H_7SO_2$ ,  $n = 0$ ;  $R' - n-ClC_6H_4SO_2$ ,  $n = 0$ ;  $R' - n-CH_3C_6H_5SO_2$ ,  $n = 1$ ;  $R' - C_6H_5SO_2$ ,  $n = 1$ ;  $R' - \beta-C_{10}H_7SO_2$ ,  $n = 1$ ;  $R' - n-ClC_6H_4SO_2$ ,  $n = 1$ .

А. Травин

**40715 П.** Анилиды карбоновых кислот, содержащие основные заместители. Эрхарт, Рушиг, Штейн, Аумюллер, Тер (Verfahren zur Herstellung von basisch substituierten Carbonsäureaniliden. Ehrhart Gustav, Ruschig Heinrich, Stein Leonhard, Aumüller Walter, Ther Leopold) [Farbwerke Hoechst A.G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 942993, 9.05.56

Высокоэффективные и малотоксичные анестетики общей ф-лы:  $(RNH(CH_2)_nCONH)-2$ -алкил-3-галогидобензол ( $R$  — алкил, циклоалкил,  $n = 2-3$ , галогид — Cl, Br) получают р-цией соответствующего аминокбензола с содержащими вторичную аминогруппу аминокусусной или аминокпропионовой к-тами, их хлорангидридами, эфирами; или же действуют сначала на аминокбензол галогидангидридом галогидуксусной или галогидпропионовой к-ты, а затем конденсируют с первичными аминами. Растворяют 71 г 1-амино-2-метил-3-хлорбензола в 600 мл бензола, смешивают с р-ром 28 г  $ClCH_2COOCl$  (I) в 150 мл бензола, после 24-часовой выдержки прибавляют воду и, если выпал осадок, нагревают пока все не перейдет в р-р. Бензольный р-р отгоняют досуха и получают 2-метил-3-хлоранилид хлоруксусной к-ты (II), т. пл. 132° (из циклогексана). Смешивают 20 г II с 80 г  $n$ -бутиламина, выдерживают 1–2 дня, отгоняют избыток бутиламина, остаток извлекают эфиром, промывают р-ром  $Na_2CO_3$ , по отгонке эфира остаток растворяют в спирте и осаждают р-ром HCl в спирте хлоргидрат 2-метил-3-хлоранилида  $N$ - $n$ -бутилуксусной к-ты (III), т. пл. 260°. Из II и циклогексиламина аналогично получают хлоргидрат 2-метил-3-хлоранилида  $N$ -циклогексиламиноксусной к-ты, т. пл. 255–256°. Растворяют в 770 мл  $CH_3COOH$  112 г 1-амино-2-метил-3-бромбензола и смешивают с 75 г I, быстро прибавляют при сильном перемешивании 200 г  $CH_3COONa \cdot 3H_2O$  в 800 мл воды, выпадает 2-метил-3-броманилид хлоруксусной к-ты (IV), т. пл. 140° (из сп.), выход 90%. В 900 мл  $n$ -бутиламина растворяют 100 г IV, после выдержки через ночь спускают в вакууме, остаток растирают с 2 н. HCl и отсасывают хлоргидрат 2-метил-3-броманилида  $N$ - $n$ -бутиламиноксусной к-ты, т. пл. 254° с разл. (из сп.), амидосульфат, т. пл. 185°. В 500 мл ацетона суспендируют 30,2 г хлоргидрата хлорангидрида  $n$ -бутиламиноксусной к-ты и после прибавления 28,4 г 1-амино-2-метил-3-хлорбензола кипятят много часов. По охлаждении отсасывают III.

О. Магидсон

**40716 П.** Метод производства изоникотиновой кислоты. Утиуми [Танаба сэйяку кабусики кайса]. Японск. пат. 3482, 15.06.54

При окислении  $\gamma$ -пикколина в качестве катализатора используют ванадиевую к-ту и в качестве вспомогательного катализатора 5–20% хромовой к-ты или смесь хромовой с молибденовой, вольфрамовой и др. При использовании одной  $V_2O_5$  р-цию ведут при 340–360°, кол-во получаемого продукта 18,5%. При использовании  $V_2O_5$  вместе с  $MoO \cdot CrO_3$  р-цию можно вести при 320–420°, кол-во получаемого в этом случае продукта 25,6%. 3 г метаванадиевокислого аммония, 0,26 г хромовой к-ты и 0,147 г молибденовой к-ты растворяют в слабощел. р-ре, содержащем  $NH_3$ . Затем все смешивают с пемзой и просушивают. Окисление осуществляют в испытательных трубках. Воздух пропускают при 400–420°. При использовании катализатора поддерживается т-ра 400°. Парообразную смесь воздуха и  $\gamma$ -пикколина пропускают со скоростью 0,05 мл  $\gamma$ -пикколина и 300 мл воздуха в 1 мин., при этом из 10 мл  $\gamma$ -пикколина получают 1,49 г изоникотиновой к-ты.

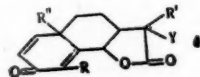
Ю. Козловский

**40717 П.** Получение глутаминовой кислоты из 6-оксо-1,4,5,6-тетрагидропиридазинкарбоновой кислоты-(3). Сахаси, Ямасита, Вакамацу [Анино мото кабусики кайса]. Японск. пат. 6466, 13.08.56. Восстанавливают 6-оксо-1,4,5,6-тетрагидропиридазинкарбоновую к-ту ф-лы:  $CH_2CH_2CONHN=C-COOH$  (I)

и омыляют полученный амид к-ты. К 10 г I в 300 мл крепкой HCl-к-ты, постепенно добавляют 30–35 г зернистой Sn и проводят р-цию, поддерживая холодной водой т-ру 30–70°. Окончив р-цию, пропускают  $H_2O$ , удаляют осадок SnS и из фильтрата выделяют глутаминовую к-ту. Проводят также электролитич. восстановление: катодит — 20 г I растворяют в 400 мл 8%-ной  $H_2SO_4$ ; анолит — слабая  $H_2SO_4$ ; анод — углерод, катод — свинец. Плотность тока на катоде 4–5 а/дм<sup>2</sup>, т-ра 0–30°. После окончания электролиза из катодита удаляют  $H_2SO_4$ , перекристаллизовывают остаток и получают чистую глутаминовую к-ту. А. Ф.

**40718 П.** Способ получения лактонов (2-кето-8-оксо-10-алкил-2,5,6,7,8,10-гексагидронафтил-7)-уксусной кислоты и ее гомологов. Абэ, Харугава, Исикава, Мики, Цуно, Тога. Японск. пат. 2630, 14.05.54; Абэ, Харугава, Исикава, Мики, Цуно [Такада якухин когэ кабусики кайса]. Японск. пат. 5225, 21.08.54

Лактоны (2-кето-8-оксо-10-алкил-2,5,6,7,8,10-гексагидронафтил-7)-уксусной к-ты и ее гомологов общей ф-лы (I) [1a, Y — H, 1b, Y — карбоксильная группа или ее функциональные производные, R — H или алкил; R' — H, алкил, аралкил или арил; R'' — низший алкил] полу-



чают по пат. 2630 обработкой лактонов (2-кето-3-галогид-8-оксо-10-алкил-2,3,4,5,6,7,8,10-октагидронафтил-7)-уксусной к-ты и ее замещ. у атомов C в положениях 1 и 2 (или) II реагентами, отнимающими галогидоводородную к-ту, т. е. галогид от атома C<sub>(3)</sub> и H от атома C<sub>(4)</sub>. Бромированная DL-II изомерная форма A [II —  $\alpha$ -(2-кето-1,10-диметил-2,3,4,5,6,7,8,10-октагидронафтил-7)-пропионовая к-та; в дальнейшем указание «изомерная форма опускается] или лактона DL- $\alpha$ -(2-кето-1,10-диметил-2,3,4,5,6,7,8,10-октагидронафтил-7)-пропионовой к-ты — A получают DL-III — A [III — лактон  $\alpha$ -(2-кето-1,10-диметил-3-бром-8-оксо-2,3,4,5,6,7,8,10-октагидронафтил-7)-пропионовой к-ты], т. пл. 107° (разл.). К 4 г DL-III — A прибавляют 25 г свежеперегнанного коллидирного

овой шкел-  
ники кайся).атализатора  
е вспомога-  
к-ты или  
мной и др.  
при 340—При использо-  
можно вести  
случае про-  
ония, 0,26 г  
растворит  
все смешан-осуществле-  
продуцируют  
датора под-  
воздуха и  
мл. у-пи-  
и из 10 млк-ты.  
Козловский  
оты из 6  
и к-ты.ау [Адр.  
66, 13.09.58  
пиридина-  
—COOH (I)I в 300 мл  
—35 г эф-  
и холодной  
скают H<sub>2</sub>O.  
ляют глущ-ич. восста-  
в 400 мл  
вод — угле-на катод-  
электролиз  
изовываю-  
к-ту. А. Ф.его-8-окси-  
уксусной  
ва, И. С.  
пат. 2630,  
М. М. К.

и кайся).

0-гексагид-  
ицей ф-лы  
па или эф-  
ил; R'—H,  
кил), полу-0-3-галоид-  
ил-7)-укс-и одородной  
C<sub>4</sub>(4). Бро-α-(2-кето-  
7)-пропио-  
ная форма  
диметил-8-  
пропионовойα-(2-кето-  
гидрокси-  
K 4 в DL-  
коллидина

(IV) и кипятят 15 мин. при 170—180° в атмосфере N<sub>2</sub>, охлаждают и отфильтровывают бромгидрат IV, прибавляют 200 мл эфира и остаток IV извлекают экстракцией с разб. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, эфирный р-р промывают водой, разб. р-ром NaHCO<sub>3</sub> и водой, сушат Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, отгонкой эфира и фильтрованием остатка выделяют 2,1 г DL-V—A [V—A—лактон α-(2-кето-1,10-диметил-8-окси-2,5,6,7,8,10-гексагидронафтил-7)-пропионовой к-ты] (DL-сантонин—A), палочки, т. пл. 146° (из сп.), λ<sub>макс</sub> 243 мμ. При обработке 0,3 г DL-V—A 55%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в течение 20 час. при 50—53° происходит перегруппировка из лактоновой формы в фенольную с образованием 0,28 г DL-α-десмотропосантонина, т. пл. 201°. Спектр поглощения DL-V—A обнаруживает очень большое сходство со спектром L-α-сантонина. 2,6 г D-III—A [т. пл. 96—97° (разл.), [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> +86°; получен разделением DL-II—A на оптич. изомеры и бромированием D-изомера] и 13 мл IV кипятят 40 мин. при 170—180° в атмосфере N<sub>2</sub>, аналогично выделяют избыток IV и отгонкой эфира получают 0,9 г неочищ. продукта, отличающегося от природного сантонина. Отделяют обработкой CH<sub>3</sub>OH трудно растворимые оранжевые примеси, выделяют DL-V—A, а из маточного фильтрата 0,2 г L-сантонина—A, т. пл. 144°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> (в сп.)—115°, превращающегося при нагревании с 55%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в D-α-десмотропосантонин (VI), т. пл. 197°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> +135°. 4 г DL-III—B (т. пл. 117°, разл.; получен бромированием DL-II—B) и 20 мл IV кипятят 30 мин. при 175°, аналогично удаляют избыток IV и отгонкой эфира выделяют 0,5 г красного продукта, маточный фильтрат охлаждают до 0°, осадок отфильтровывают и кристаллизацией из CH<sub>3</sub>OH выделяют 0,2 г DL-сантонина—B, палочки, т. пл. 139°, превращающегося при нагревании с 55%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в DL-β-десмотропосантонин (VII), т. пл. 232°. 1,5 г DL-III—C и 5 мл IV слабо кипятят до окончания р-ции, аналогично удаляют избыток IV, отгоняют эфир и кристаллизацией 0,16 г твердого продукта из CH<sub>3</sub>OH выделяют DL-сантонин—C, ромбы, т. пл. 180°, λ<sub>макс</sub> 247 мμ (lg ε 4,15), превращающийся при нагревании с 55%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в VI. 0,7 г DL-III—D (т. пл. 180°, разл.; выделен из маслообразного маточного фильтрата, полученного при бромировании DL-II—A или DL-II—B) и 5 мл IV нагревают 1,5 часа при 140—150°, аналогично удаляют избыток IV, отгоняют эфир и получают кристаллич. продукт, дальнейшей кристаллизацией которого из CH<sub>3</sub>OH выделяют 0,1 г ΔL-сантонина—D (VIII), палочки, т. пл. 190°, λ<sub>макс</sub> 245 мμ (lg ε 4,19), превращающийся при нагревании с 55%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в VII. Р-р 1,6 г DL-III—D, 32 мл пиперидина и 64 мл C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> кипятят 5—8 час., отгоняют в вакууме C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> и пиперидин, остаток разбавляют водой, аналогично извлекают эфиром и отгонкой эфира выделяют 0,5 г продукта с т. пл. 175—183°, кристаллизацией которого из CH<sub>3</sub>OH выделяют VIII, ромбы, т. пл. 189°. К р-ру 2 г NH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> в 40 мл C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> прибавляют 1 г DL-3,4-дигидро-3-бромсантонина—A, т. пл. 170° (разл.), слегка подогревают до растворения и оставляют стоять 14 дней при 37—38°, отфильтровывают NH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·HBr, к фильтрату прибавляют 50 мл эфира, промывают водой, сушат и удалением эфира получают 0,1 г продукта, фильтруют и кристаллизацией из CH<sub>3</sub>OH выделяют 0,07 г DL-V—A. По пат. 5225 соединения указанной ф-лы I6 (R и R'—H или алкил; R"—алкил) получают обработкой соответствующих производных [2-кето-8-окси(или ацилокси)-10-алкил-2,5,6,7,8,10-гексагидронафтил-7)-метана щелочами, при которой происходит конденсация карбоксильной группы, находящейся в положении II, с атомом Н оксигруппы (в случае надобности с отщеплением ацильного остатка) и образованием лактонного кольца. 0,1 г метилового эфира DL-IX [IX—α-(2-кето-1,10-диметил-8-окси-2,5,6,7,8,10-гексагидронафтил-7)-пропионовая к-та] [т. пл.

113°; получен отщеплением HBr от метилового эфира ΔL-α-(2-кето-1,10-диметил-3-бром-8-окси-2,3,4,5,6,7,8,10-октагидронафтил-7)-пропионовой к-ты] суспендируют в 5 мл 10%-ного р-ра КОН, приливают по каплям 5 мл CH<sub>3</sub>OH, нагревают 5 мин. на водяной бане, охлаждают до 20°, подкисляют разб. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и извлекают эфиром, эфирный р-р промывают водой, р-ром NaHCO<sub>3</sub> и водой, сушат и отгонкой эфира и кристаллизацией остатка выделяют 0,05 г DL-V—A, палочки, т. пл. 146°. 1 г диметиламида X [X—DL-(2-кето-1,10-диметил-8-окси-2,5,6,7,8,10-гексагидронафтил-7)-уксусная к-та], т. пл. 130°, 10 г КОН и 100 мл CH<sub>3</sub>OH кипятят 1 час, подкисляют разб. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, отгоняют в вакууме CH<sub>3</sub>OH, нагревают 2 мин. при 100°, по охлаждении извлекают эфиром, экстракт промывают и сушат, отгоняют эфир, остаток обрабатывают петр. эфиром, фильтруют и выделяют 0,3 г лактона X, иглы, т. пл. 120° (из CH<sub>3</sub>OH—C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), λ<sub>макс</sub> 243 мμ (lg ε 4,11). Аналогично амид IX, т. пл. 177° (разл.), растворяют в небольшом кол-ве лед. CH<sub>3</sub>COOH, кратковременно нагревают, выделяют разбавлением водой, фильтруют и промывают водой V (=L-сантонин), т. пл. 172° (из сп.). С. Петрова

40719 П. Способ получения лактонов (2-кето-8-окси-10-алкил-2,5,6,7,8,10-гексагидронафтил-7)-уксусной кислоты и ее замещенных. Абэ, Харукава, Иси-кава, Мики, Цуно, Тога [Такеда якухин когё кабусики кайся]. Японск. пат. 5174, 5176, 27.07.55

Лактоны (2-кето-8-окси-10-алкил-2,5,6,7,8,10-гексагидронафтил-7)-уксусной к-ты и ее замещ. общей ф-лы (I) (см. пред. реф.) (R—H или алкил; R'—H, алкил, аралкил или арил; R"—алкил) получают по пат. 5174 отщеплением галоидоводородной к-ты от соответствующих лактонов (2-кето-3-галоид-8-окси-10-алкил-2,3,4,5,6,7,8,10-октагидронафтил-7)-уксусных к-т и их замещ. 1,5 г лактона II [II—(2-кето-1,10-диметил-3-бром-8-окси-2,3,4,5,6,7,8,10-октагидронафтил-7)-метилмалоновая к-та], т. пл. 188° (разл.), и 10 мл коллидина (III) нагревают 30 мин. при 185°, охлаждают, отфильтровывают бромгидрат III, к фильтрату прибавляют эфир, остаток III извлекают 10%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, эфирный р-р промывают водой, сушат и отгоняют эфир. Полученное масло постепенно кристаллизуется, прибавляя небольшое кол-во эфира и отфильтровывают 0,3 г лактона α-(2-кето-1,10-диметил-8-окси-2,5,6,7,8,10-гексагидронафтил-7)-пропионовой к-ты (=DL-сантонин—D) (IV), ромбы, т. пл. 189° (из CH<sub>3</sub>OH). 1 г лактона монометилового эфира (2-кето-1,10-диметил-3-бром-8-окси-2,3,4,5,6,7,8,10-октагидронафтил-7)-метилмалоновой к-ты, т. пл. 175° (разл.), и 7 мл III нагревают 30 мин. при 160° и аналогичной дальнейшей обработкой выделяют 0,2 г IV. 0,2 г лактона этилового эфира II и 1,5 мл III нагревают 25 мин. при 175° и аналогично выделяют лактон этилового эфира (2-кето-1,10-диметил-8-окси-2,5,6,7,8,10-гексагидронафтил-7)-метилмалоновой к-ты, палочки, т. пл. 129° (из CH<sub>3</sub>OH), λ<sub>макс</sub> (в CH<sub>3</sub>OH) 240 мμ (lg ε 4,3). По пат. 5176 соединения указанной ф-лы I6 (V—H, карбоксильная группа или ее функциональные производные, галоид, амид или алкил) получают обработкой соответствующих производных [2-кето-8-окси (или ацилокси или алкокси)-10-алкил-2,5,6,7,8,10-гексагидронафтил-7)-уксусной к-ты, при которой происходит конденсация карбоксильной группы, находящейся в положении II, с атомом Н оксигруппы (в случае необходимости, с отщеплением ацильного остатка) с образованием лактонного кольца. К р-ру 0,5 г α-(2-кето-1,10-диметил-8-окси-2,5,6,7,8,10-гексагидронафтил-7)-пропионовой к-ты (V), т. пл. 178° (разл.), в 4 мл CH<sub>3</sub>OH прибавляют 1 мл 15%-ной HCl и после 16 час. стояния при 20° выделяют лактон V (Va) (=DL-сантонин—D), ромбы, т. пл. 189° (из CH<sub>3</sub>OH). 0,1 г V нагревают до т-ры разложения с уда-



лением воды и образованием лактонного кольца, получают Va, 1,5 г (2-кето-1,10-диметил-8-оксн-2,5,6,7,8,10-гексагидронафтил-7)-метилмалоновой к-ты (VI), т. пл. 160° (разл.), нагревают до расплавления при 160° и еще ~ 2 мин., затем охлаждают, прибавляют эфир и после кристаллизации отфильтровывают 0,8 г лактона VI, иглы, т. пл. 210°. 1,5 г VI и 2 мл III кипятят 5 мин., охлаждают, к выделившимся кристаллам прибавляют небольшое кол-во петр. эфира, кристаллы отфильтровывают и получают 1 г DL-α-сантинина, т. пл. 181° (из разб. CH<sub>3</sub>OH).

С. Петрова

**40720 П. Трипаноцидное вещество и его соли** (Trypanocidal substance and its acid addition salts) [Imperial Chemical Inds, Ltd]. Англ. пат. 736816, 14.09.55  
Патентуемую окись 4-(2,6-диамин-4-пиримидиламин)-фениларсина (I) получают (а) восстановлением 4-(2,6-диамино-4-пиримидиламин)-фениларсониевой к-ты SO<sub>2</sub> и HCl в присутствии KJ и гидролизом образовавшегося дихлорида без предварительной очистки, с последующим выделением I в виде ее углекислой соли пропусканием CO<sub>2</sub> через щел. р-р I, или (б) р-цией л-аминофениларсиноксиды с 2,6-диамино-4-хлорпиримидином (можно проводить в кислой среде, напр. в водн. HCl) и выделением I в виде соли с карбонатом; последнюю можно превратить в соль I с изотионовою к-той р-цией с последней в водн. среде.

Ю. Вендельштейн

**40721 П. Производные 4,5-дигидро-1,3,4-оксадиазолона-5** (3,5-dihydro-1,3,4-oxadiazol-5-one derivatives) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Англ. пат. 729891, 4.05.55

Патентуемые соединения, обладающие противотуберкулезной активностью, общей ф-лы  $\text{CH}=\text{C}(\text{R})\text{N}=\text{CHCH}=\text{C}-\text{C}=\text{NNHCOO}$ , где R — H или алкил, полу-

чают р-цией гидразида изоникотиновой к-ты или его соли с COCl<sub>2</sub> в водн. р-ре, причем образуется хлоргидрат, из которого выделяют свободное основание. В примерах описано получение 2-(4'-пиридил)-4,5-дигидро-1,3,4-оксадиазолона-5 (2'-метил-4'-пиридил)-производного.

Ю. Вендельштейн

**40722 П. Гетероциклические N-аддукты. Очинкловес** (Heterocyclic N-adducts. Auchincloss Reginald). Пат. США 2749342, 5.06.56

Для получения антиспастич. препаратов длительного действия предлагаются аддукты к гексаметилентетрамину (I). Растворяют в перегнанном хлороформе 1 моль 2-хлорэтилацетата (II) с 1 молем I, кипятят 40 час., охлаждают, фильтруют аддукт. К фильтрату прибавляют 0,22 моля II и кипятят ~ 3 час., получают еще дополнительно аддукт, состоящий из 3 молей II и 1 моля I. Аналогично при 2-час. кипячении 1 моля I и 1 моля 2-диэтиламиноэтилхлорида (III) получают аддукт из 3 молей III и 1 моля I. Растворяют эквимол. кол-ва I и диметиламиноэтилхлорида (IV) в очнш. хлороформе, оставляют на 4 дня при 20°, отфильтровывают, а маточный р-р кипятят 3 часа для дополнительного получения аддукта. Состав аддукта: 1 моль I и 3 моля IV.

О. Магидсон

**40723 П. N-пиридилметил-N-окснэтилдигалоидоацетамиды**. Элслагер, Шорт, Лейдман (N-Pyridylmethyl, n-hydroxyethyl-dihalo acetamides. Elsinger Edward F., Short Franklin W., Ledeman Elinor S.) [Parke, Davis and Co.]. Пат. США 2731470, 17.01.56

Патентуются соединения общей ф-лы [C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N]—CH<sub>2</sub>N(COCHX<sub>2</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH (пиридин замещен в α-, β-или γ-положениях, а X — Cl или Br). Их получают р-цией пиридилметиламиноэтанола с дигалоидацилирующим агентом в мягких условиях ацилирования. Смесь из 26 г β-(γ-пиридилметиламино)-этанола (I),

100 мл дихлорэтана и 25 мл метилового эфира дихлоруксусной к-ты (II) перемешивают 24 часа при 23—25°. Р-ритель и избыток II удаляют при 40—60° в вакууме. Выделяют 2,2-дихлор-N-(β-окснэтил)-N-(γ-пиридилметил) ацетамид (III), т. пл. 130—132° (из абс. сл.). Хлоргидрат, т. пл. 143—144° (моногидрат). Для получения I 25,3 г β-этанолamina прибавляют постепенно 44,5 г пиридил-4-альдегида в 100 мл бензола в атмосфере N<sub>2</sub>. Кипятят 3 часа, собирая воду в ловушке, перемешивают 16—18 час. при 23—25° и бензол уносят в вакууме. Полученный и перекристаллизованный из бензола + петр. эфир β-(γ-пиридилметиламино) этанол в 200 мл спирта гидрируют с 1 г 5%-ного Pd/C при 3 атм 26 час. Выделяют I с т. кип. 146—153/0,7 мм; n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,5396. Аналогично III получают 2,2-дихлор-N-(β-окснэтил)-N-(β-пиридилметил) ацетамид, т. пл. 107—109° (из абс. сл. + петр. эф.). Нужный для этого β-(β-пиридилметиламино) этанол получают аналогично I, т. кип. 143—150°/1,5 мм, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,5432. Р-р 147 г CHCl<sub>2</sub>COCl в 50 л ацетона прикачивают при 0—5° в р-ру 15,2 г I в 30 мл C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N. После 18—20 час. выдержки при 20—25° выделяют III. III может быть также получен кипячением 3 г I с 2 г CaCO<sub>3</sub>, 0,4 г NaCN и прибавлением в течение 2—5 мин. 4,65 г хлораля в 2 мл H<sub>2</sub>O, через 10 мин. охлаждают и нейтрализуют до конго. Выделяют III. Из 15,2 г I и 25,5 г CHBr<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub> получают 2,2-дибром-N-(β-окснэтил)-N-(γ-пиридилметил) ацетамид. Аналогично получают 2,2-дихлор-N-(β-окснэтил)-N-(α-пиридилметил) ацетамид и 2,2-дихлор-N-(β-окснэтил)-N-(γ-пиридилметил) ацетамид, т. пл. 130—132°. β-(α-пиридилметиламино)-этанол получают аналогично I, т. кип. 129—140°/0,8—1,5 мм.

О. Магидсон

**40724 П. Получение 2,3-диметилиндолола**. Бейдер, Хайр (Preparation of 2,3-dimethylindole. Bader Alfred R., Hyre John E.) [Pittsburgh Plate Glass Co.]. Пат. США 2765320, 2.10.56

Бутениланилин (I) вводят в р-цию с полифосфорной к-той (II). Смесь 465 г C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>, 235 г бутадина и 20 г Na нагревают 18 час. при 120° и обрабатывают CH<sub>3</sub>OH, получают I, т. кип. 108—120°/11 мм, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,555. Смесь 100 г I и 50 г II кипятят 7 час., обрабатывают при охлаждении р-ром NaOH и извлекают эфиром; получают 2,3-диметилиндол, применяемый в парфюмерной пром-сти, выход 32 г, т. кип. 150—165°/12 мм, т. пл. 103—104°. Весовое соотношение I и II в р-ции может варьировать в пределах 0,5—15:1, т-ра р-ции — в пределах 100—300°.

А. Трапп

**40725 П. Галоидо-6-аминоурацилы и их производные**. Шрёдер (5-halo-6-amino-uracils and derivatives thereof. Schroeder Elmer) [G. D. Searle & Co.]. Пат. США 2731465, 17.01.56

Патентуются соединения общей ф-лы: RN—CO—N(R')—CO—CX=CNH<sub>2</sub> (R и R' — H, низшие: алкил,

алкенил и оксиалкил, X — галоид), получаемые галогированием 6-аминоурацила 1 экв галоида в безводной органич. р-рителе в присутствии 1 экв. основания. К суспензии 242 ч. 6-аминоурацила и 175 ч. NaHCO<sub>3</sub> в 2400 ч. спирта при 10—20° прибавляют в течение 30 мин. 304 ч. Br<sub>2</sub>. Осадок отделяют, промывают водн. спиртом. Полученный 5-бром-6-аминоурацил суспендируют в 1000 ч. воды, нагревают до кипения, фильтруют в горячем виде, промывают водой и спиртом. Продукт плавится не выше 320°. Аналогично из 1-н-пропил-6-аминоурацила получают 1-н-пропил-5-бromo-6-аминоурацил (I), т. пл. 237—239°, и из 1,3-диметил-6-аминоурацила (II) 1,3-диметил-5-бromo-6-аминоурацил (III), т. пл. 214—216°. К смеси 124 ч. II и 74,4 ч. NaHCO<sub>3</sub> в 1250 ч. абс. спирта прибавляют при 10—20° 56,8 ч. Cl<sub>2</sub> в 1300 ч. CCl<sub>4</sub> в течение 20 мин., перемешивают

30 мин., отгоняют р-ритель, прибавляют 2000 ч. воды и получают 1,3-диметил-5-хлор-6-аминоурацил (IV), т. пл. 239—240° (из воды). При 15-мин. кипячении в вакууме 1,3-диметил-5-хлор-6-аминоурацила с 3 н. HCl образуется 1,3-диметил-5-хлорбарбитуровая к-та, т. пл. 130—132°. Далее приведено получение: 1-н-пропил-3-этил-5-бromo-6-аминоурацила, т. пл. 135—136°; 1-н-пропил-3-этил-6-аминоурацила, т. пл. 141—143°; 1-аллил-3-этил-5-бromo-6-аминоурацил, т. пл. 147—148°; 1-(β-оксипропил)-3-этил-5-бromo-6-аминоурацил, т. пл. 192—194°; 2-н-пропил-3-этил-5-йод-6-аминоурацила, т. пл. 143—145°. Смесь 140 ч. 1,3-диаллилмочевина, 90 ч. CNCH<sub>2</sub>COOH, 300 ч. CH<sub>3</sub>COOH и 300 ч. уксусного ангидрида нагревают при 55° 2 часа, упаривают в вакууме до сиропа, прибавляют равный объем воды и снова упаривают. К 100 ч. полученной 1,3-диаллил-1-цианацетилмочевина прибавляют 70%-ного р-ра NaOH до pH > 10, охлаждают и выдерживают 12 час. Выделяют 1,3-диаллил-6-аминоурацил, т. пл. 116—118° (из воды) (V). Из V хлорированием получают 1,3-диаллил-5-хлор-6-аминоурацил. При 2 час. кипячении 1-н-пропил-5-бromo-6-аминоурацила с 290 ч. н-бутиламина образуется 1-(н-пропил)-5-(н-бутил)-амино-6-аминоурацил (VI), т. пл. 198—200°. Из VI с HCOOH получают 1-(н-пропил)-5-(н-формил-н-бутил)-амино-6-аминоурацил (VII), т. пл. 247—248°. К суспензии 215 ч. VII в 1600 ч. воды, нагретой до 75° прибавляют при перемешивании р-р 64 ч. NaOH в 300 ч. воды, т-ра поднимается до 90°, ее поддерживают 30 мин. и выделяют 3-(н-пропил)-7-(н-бутил)-ксантин, т. пл. 148—149° (из сп.). Аналогично получают 1-этил-3-(β-оксипропил)-7-н-бутилксантин, т. пл. 91—93° (из этилацетата — петр. эф. 1:1). При нагревании 468 ч. III с 704 ч. (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> при 100° образуется 1,3-диметил-5-(β-диметиламиноэтил)-амино-6-аминоурацил (VIII), т. пл. 146—148° (из этилацетата), хлоридрат, т. пл. 216—218°, дихлоридрат, т. пл. 252—254°. При 5-час. кипячении 72,3 ч. VIII с 135 ч. н-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br в 480 ч. бутанола получено четвертичное аммониевое соединение: CO—NCH<sub>3</sub>—CO—NCH<sub>3</sub>—C(NH<sub>2</sub>)—CNH—CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>—

N(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Br, т. пл. 194—196° (из сп.—абс. эф.). При кипячении 1-н-пропил-3-этил-5-бromo-6-аминоурацила с NaCNS в абс. спирте образуется 1-н-пропил-3-этил-5-тиоциано-6-аминоурацил, т. пл. 184—185°. Сердечно-сосудистые препараты. О. Магидсон

40726 П. Способ получения 2-(н-ацетиламинобензолсульфамидо)-тиазола. Цукамото, Саката, Судзукки [Мипубиси касэй котё кабусики кайся]. Японск. пат. 8027, 7.12.54 [Chem. Abstrs, 1956, 50, № 19, 43998 (англ.)]

150 г CH<sub>2</sub>=CHCOCH<sub>3</sub> обрабатывают 3 часа при —5 до +5° эквимол. кол-вом Cl<sub>2</sub>. Полученный ClCH<sub>2</sub>CHO (выход 44,1%) обрабатывают в 1000 мл воды 287 г н-CH<sub>3</sub>CONHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>NHC(=NH)SNa, прибавляют NaHCO<sub>3</sub> до pH 5, смесь нагревают 15 мин. при 70°, осадок отфильтровывают, сушат при 150° и омыляют кипячением 1,5 кол-вом 27%-ного NaOH. Получают 210 г 2-(н-ацетиламинобензолсульфамидо)-тиазола, т. пл. 202°.

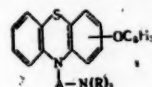
В. Красева  
40727 П. Получение производных N-(2'-метил-4'-аминопириимидил-5')-метил-4-метил-5-β-оксипропилтиазола. Исима, Сано [Сенкё кабусики кайся]. Японск. пат. 430, 29.01.54

Для получения витамина B<sub>1</sub>, N-(2'-метил-4'-аминопириимидил-5')-метил-4-метил-5-β-оксипропилтиазола-2 (I) помещают в нейтр. или слабощел. (pH 7—9,5) водн. органич. р-ритель и в присутствии катионитов окисляют галоидом. Пример. 2,5 ч. I растворяют в 1000 ч. 80%-ного метанола (pH 7—8), добавляют катионит для связывания HBr, выделяющийся в результате р-ции окисления и, размешивая, добавляют при 30° по каплям 8,2 ч. брома, отфильтровывают смолу,

фильтрат концентрируют, добавляют спирт и выделяют кристаллы бромида витамина B<sub>1</sub>. А. Фрадкин

40728 П. Способ получения 10-(диалкиламиноалкил)-феноксифентиазинов и их солей. Гайо, Годешон [Verfahren zur Herstellung von 10-(Dialkylaminoalkyl)-phenoxyphenthiazinen und deren Salzen. Gailiot Paul, Gaudechon Jacques] [Société des Usines Chimiques Rhone-Poulenc]. Пат. ФРГ 942089, 26.04.56

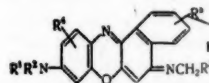
Соединения общей ф-лы (I) (A = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>; R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; феноксигруппа расположена в положении 1 или 3) и их соли получают р-цией третичного галоидоалкиламина X—A—N(R)<sub>2</sub> (X — галоид) с



феноксифентиазином в присутствии конденсирующих средств, способных образовывать с фентиазином металлч. соли. Полученные соединения фентиазина переводят обычным способом в соли с к-тами. Исходные 1- и 3-феноксифентиазины получают следующим образом: 25 г 3-феноксифентиламина (т. кип. 190—200°/1,2 мм, т. пл. 72—73°), 6,1 г серного цвета и 0,5 г J нагревают 1 час при 150—175°. Продукт растворяют в смеси 130 мл бензола и 100 мл циклогексана (II), фильтруют, промывают смесью 20 мл бензола + 20 мл II, затем прибавляют 200 мл II. Выделяют 10 г 1-фенокси (или 3-фенокси)-фентиазина, т. пл. 153—154°. Из маточного р-ра отгоняют р-ритель и кристаллизуют остаток из 100 мл II. Получают 14,2 г 3-фенокси (или 1-фенокси)-фентиазина; т. пл. 121—122°. К суспензии 29,1 г феноксифентиазина с т. пл. 153—154° и 6,5 г NaNH<sub>2</sub> в 250 мл ксилола постепенно добавляют в течение 1 часа 90 мл 16% р-ра 3-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl в ксилоле и затем кипятят еще 2 часа. По охлаждении растворяют в 500 мл H<sub>2</sub>O и подкисляют 34 мл HCl (d 1,17), отделяют ксилол, доводят р-ром NaOH до щел. р-ции на фенолфталеин и извлекают 4 раза по 150 мл эфира, сушат над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. По отгонке эфира остаток перегоняют и получают 27 г 10-(3'-диметиламинопропил)-феноксифентиазина, т. кип. 252°/1,3 мм, малеинат, т. пл. 115—116°. Исходя из феноксифентиазина, т. пл. 123—124°, получают соответствующий 10-(3'-диметиламинопропил)-феноксифентиазин, т. кип. 245°/0,8 мм, оксалат, т. пл. 153°. Исходя из феноксифентиазина с т. пл. 153—154° — хлоридрат соответствующего 10-(3'-диметиламинопропил)-феноксифентиазина, т. пл. 90—91°. Противогистаминные, противовоспалительные, спазмолитич., противошоковые средства, повышающие действие анестетиков. О. Магидсон

40729 П. Способ получения 5-аралкиламино-9-диалкиламинобензо-(а)-феноксазимов. Кроссли, Дрейсбак [Verfahren zur Herstellung von 5-Aralkylamino-9-dialkylaminobenzo-(a)-phenoxazimen. Crossley Moses Leverock, Dreisbach Paul Franklin] [American Cyanamid Co.]. Пат. ФРГ 946139, 26.07.56

Указанные в-ва, обладающие сильным противотуберкулезным действием общей ф-лы (I) и их соли (R<sup>1</sup> — алкил с 3—6 атомами C, R<sup>2</sup> — алкил с 2—5 ато-



мами C, R<sup>3</sup> — C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> или фенил, замещ. галоидом, низшими алкилом, алкоксилем или метилendioксигруппой, а R<sup>4</sup> и R<sup>5</sup> H или низшие алкилы), получают кипячением 2-нитрозо-5-диалкиламинофенолов в присутствии сильной к-ты с замещ. α-нафтилбензиламином



или же кипячением 2-амино-5-диалкиламинофенолов в присутствии сильной к-ты с замещ. 4-бензиламином-1,2-нафтохиноном (в дальнейшем БФО = бензо-[а]-феноксазоний). Кипятят 3 часа суспензию в 600 мл спирта, 117 ч. N-бензил-α-нафтиламина (II) и 194 ч. хлоргидрата 2-нитрозо-5-дипропиламинофенола с несколькими каплями конц. HCl к-ты. Выпавший по охлаждению хлорид 5-бензиламино-9-дипропиламино-БФО (III) кристаллизуют из 2,5 ч. CH<sub>3</sub>COOH. Этанольный р-р хлорида интенсивно синего цвета с максимумом поглощения при 645 мμ; такой же р-р основания, выделенного NH<sub>3</sub> из хлорида, красноватого цвета с максимумом 518 мμ. Если вместо II взять 124 ч. N-(n-метилбензил)-α-нафтиламина (IV), то образуется хлорид 5-(4-метилбензиламино)-9-дипропиламино-БФО. Для получения IV с т. пл. 66—67° восстанавливают Mg-стружками в CH<sub>3</sub>OH N-(n-метилбензаль)-α-нафтиламин. Аналогично из 134 г N-(n-хлорбензил)-α-нафтиламина образуется хлорид 5-(4-хлорбензиламино)-9-дипропиламино-БФО; из 139 ч. N-(3,4-метилendioксибензил)-α-нафтиламина (V) — хлорид 5-(3,4-метилendioксибензиламино)-9-дипропиламино-БФО. Для получения V с т. пл. 65—67° кипятят 275 ч. N-(3,4-метилendioксибензаль)-α-нафтиламина в 8000 г CH<sub>3</sub>OH с 420 г Mg-стружек, постепенно их прибавляя, отгоняют CH<sub>3</sub>OH и обрабатывают водой и CH<sub>3</sub>COOH. Из 134 г N-(o-хлорбензил)-α-нафтиламина, т. пл. 110—112°, по предыдущему получают хлорид 5-(2-хлорбензиламино)-9-дипропиламино-БФО. Кипятят 1,5 — 2 часа в 3000 ч. спирта, 281 ч. дихлоргидрата 2-амино-5-дипропиламинофенола и 263 ч. 4-бензиламино-1,2-нафтохинона. По охлаждению получают III. Аналогично из 115 ч. хлоргидрата 2-нитрозо-5-дибутиламинофенола и 62 ч. II в 400 ч. спирта при 2-час. кипячения получают хлорид 5-бензиламино-9-дибутиламино-БФО. Максимум поглощения в спирт. р-ре 647 мμ, основания 519 мμ. Аналогично образуются хлориды 5-(4-метилбензиламино)-9-дибутиламино-БФО, 5-(4-хлорбензиламино)-9-дибутиламино-БФО. Кипятят 115 ч. V с 73 ч. V в 400 ч. спирта 2 часа. По охлаждению прибавляют 30 ч. HNO<sub>3</sub>. Выпадает нитрат 5-(3,4-метилendioксибензиламино)-9-дибутиламино-БФО; аналогично из 31,5 ч. хлоргидрата 2-нитрозо-5-диамил-аминофенола и 15,4 ч. II в 100 мл спирта при 4-час. кипячении и 15-час. выдержке при 20° образуется хлорид 5-бензиламино-9-диамил-амино-БФО. Основание медленно разлагается. Далее описаны хлорид 5-(4-хлорбензиламино)-9-диамил-амино-БФО, т. пл. 74—75°; нитрат 5-(4-метилбензиламино)-9-диамил-амино-БФО; хлориды: 5-(4-метоксибензиламино)-9-диамил-амино-БФО; 5-бензиламино-9-этилпропиламино-БФО; 5-(4-хлорбензиламино)-9-этилпропиламино-БФО; 5-бензиламино-9-этилгексиламино-БФО; 5-(4-хлорбензиламино)-9-этилгексиламино-БФО. При 4-час. кипячении 488 ч. хлоргидрата 2-нитрозо-4-метил-5-этилпропиламинофенола с 267 ч. N-(n-хлорбензил)-α-нафтиламина в 1500 ч. спирте получают хлорид 5-(4-хлорбензиламино)-9-этилпропиламино-10-метил-БФО. Описан также хлорид 5-бензиламино-9-этилпропиламино-10-метил-БФО. Соединения с R<sup>1</sup> и R<sup>2</sup> с 3—4 атомами C проявляют значительно больший эффект, чем стрептомицин.

О. Магидсон

40730 П. Производные морфина (Morphine derivatives) [Merck & Co., Inc.]. Англ. пат. 738207, 12.10.55

6-Алкил-I-(II) (I — Δ<sup>6</sup>-дезоксиморфин; 6-алкил, содержит ≤ 5 атомов C; фенольный гидроксил может быть ацилирован остатком, содержащим ≤ 6 атомов C) и соли указанных соединений с к-тами получают р-цией 6-алкил-III (III — дигидроморфин) с SOCl<sub>2</sub> (предпочтительно с избытком 50%) путем кипячения в жидкой среде с т. кип. 50—90° в хлорированных углеводородах, напр. тетрахлорэтано, CCl<sub>4</sub> или хлороформе; продукт р-ции обрабатывают ангидридом к-ты (в при-

сутствии основания) для превращения в соответствующий 3-алканойл-6-алкил-I. Превращение в соли осуществляют в безводн. среде, напр. в спирте, метаноле или пропаноле. В примерах: (а) 6-метил-III кипятят с SOCl<sub>2</sub> в хлороформе, реакционную смесь нейтрализуют, экстрагируют и получают 6-метил-I, который превращают в хлоргидрат или бромгидрат и очищают перегонкой; б) аналогично (а) из 6-этил-III получают 6-этил-I; в) 6-метил-I вводят в р-цию с (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O и получают 3-ацетил-6-метил-I, который превращают в его хлоргидрат. Приведен ряд других соединений типа II, напр. 6-пропил-I, 6-бутил-I, 3-ацетил-6-алкил-I, 3-пропион-6-алкил-I и их хлоргидраты, бромгидраты и сульфаты. Исходные продукты — 6-алкил-III получают р-цией III с эфирным р-ром алкил-Li, причем образуются, напр. 6-метил-III, 6-этил-III, 6-пропил-III или 6-бутил-III. Ю. Вендельштейн

40731 П. Способ ферментативного синтеза цианкобаламина (фактора II витамина B<sub>12</sub>). Берихауэр, Фридрих, Бехер (Verfahren zur Biosynthese von Cyanocobalamin (Vitamin B<sub>12</sub>-Faktor II). Berghauer Konrad, Friedrich Wilhelm, Becher Elisabeth) [Aschaffenburg Zellstoffwerke A.-G.]. Пат. FRG 945648, 12.07.56

Указанный синтез цианкобаламина (I) из фактора I витамина B<sub>12</sub> (II) и 5,6-диметилбензимидазола (III) проводят при помощи культуры *E. coli*. К 5 л стерильной питательной среды, содержащей 1,05% K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, 0,45% KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 0,075% цитрата Na, 0,015% MgSO<sub>4</sub>, 0,15% (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,3% глюкозы и 20 у-процентов III, добавляют (в виде 70%-ного спирт. р-ра) 40 у-процентов II, заражают 5%-ной культурой *E. coli* (мутант 113-3), выращенной в течение 15 час. при 37° на среде пептон-мясной экстракт-NaCl, разливают в колбы емк. 300 мл и ферментируют в течение 18 час. при 37°. К объемной культуральной жидкости прибавляют 0,1% NaCl, подкисляют до pH 6, нагревают 30 мин. при 80° и по охлаждению до 20° взбалтывают с 1% активированного угля. После обычной обработки адсорбированных на угле витаминов группы B<sub>12</sub> выделяют чистый I; выход 276 γ. А. Трамм

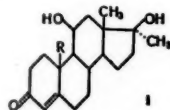
40732 П. Способ конденсации птеридин — альдегидов с ароматическими аминами. Слетцингер, Рейнхольд (Procédé de condensation de pteridine-aldehydes avec des amines aromatiques. Slettinger Meyer, Reinhold Donald Floyd) [Merck & Co., Inc.]. Франц. пат. 1413380, 28.03.56

Конденсацию осуществляют в присутствии в-в, содержащих SH-группу. Р-цией 2-ациламино-4-окси-6-формил-I (I — птеридин) с амидом n-аминобензойной к-ты в присутствии тиоцрезола получают соответствующий амид N<sup>2</sup>-ацетилптероинового к-ты. Пример: кипятят 3,5 часа смесь из 1,34 г 2-ацетамидо-4-окси-6-формил-I, 2 г n-аминобензоилглутаминовой к-ты, 5 г тиоцрезола и 50 мл метилцеллюлоз; темно-красную реакционную смесь охлаждают и выливают в 250 мл абс. эфира. После 10-минутного встряхивания отфильтровывают N<sup>2</sup>-ацетилптероилглутаминовую к-ту; промывают эфиром и сушат в вакууме при ~20°. Полученный продукт содержит 65% флюидной к-ты, определенной химически по Братон — Маршаллу и 64% — согласно биохим. определению с помощью L. сави. Исходя из соответствующих эфиров (этилового, пропанолавого, бензилового) n-аминобензоилглутаминовой к-ты, получают эфиры N<sup>2</sup>-ацетилптероилглутаминовой к-ты. Аналогично получают из 2-ацетамидо-4-окси-6-формил-I с n-аминобензоилглутаминовой к-той N<sup>2</sup>-ацетилптероилглутаминовую к-ту; из 2-амино-4-окси-6-формил-I с n-аминобензоилглутаминовой к-той птерилглутаминовую к-ту; с 2-ацетамидо-4-окси-6-формил-I — N<sup>2</sup>-ацетилптероинового к-ту; из 2-ацетамидо-4-окси-6-формил-I с n-аминобензоамидом N<sup>2</sup>-ацетилптерамином

из 2-ацетиламино-4-окси-6-формил-I и эфира *n*-аминобензойной к-ты — соответствующий эфир N<sup>2</sup>-ацетилптериновой к-ты; из 2-ацетиламино-4-окси-6-формил-I и этилового эфира *n*-аминобензойной к-ты — этиловый эфир N<sup>2</sup>-ацетилптериновой к-ты; из 2-ацетиламино-4-6-формил-I и *n*-аминобензоиласпарагиновой к-ты — N<sup>2</sup>-ацетилптериоиласпарагиновую к-ту.

Л. Михельсон  
40733 П. Стероидные соединения. Герр (Steroid compounds. Herr Milton E.) [The Upjohn Co.]. Пат. США 2735854, 21.02.56 (англ.)

Патентуются 11β-окси-17α-метилтестостероны общей ф-лы (I) (R — H или метил), обладающие более высокой анаболич. активностью и более высоким отношением таковой к андрогенной активности при пероральном применении, чем близкие по структуре 11α-окси-17α-метилтестостерон, 11α- и β-окситестостероны и 17α-метилтестостерон (II). В примерах: (1). 0,5 г 11-кето-II в 3 мл абс. спирта смешивают с 0,5 мл пирролидина при 50°, охлаждают до 20° и фильтруют 0,452 г 3-(N-пирролидил)-17α-метил-17β-окси-3,5-андростадие-нона-11 (III), т. пл. 180—195° (разл.); заменяя 11-кето-II на 11-кето-10-норметил-II, получают соответственно 10-норметил-III. (2). Р-р 1,79 г III в смеси 25 мл бензола и 25 мл безводн. эфира прибавляют при размешивании к смеси 0,5 г LiAlH<sub>4</sub> с 85 мл сухого эфира, затем добавляют 10 мл этилацетата и 10 мл воды, концентрируют в вакууме, прибавляют 100 мл CH<sub>3</sub>OH, нагревают до 50°, добавляют 18 мл 5%-ного водн. р-ра NaOH, 5 мл CH<sub>3</sub>COOH и концентрируют в вакууме, прибавляют 50 мл воды и 8 мл конц. HCl, фильтруют, промывают водой и сушат, получая 1,29 г 11β-окси-II, т. пл. 207°;

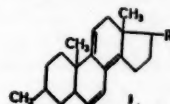


после кристаллизации из CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> с смесью гексанов, т. пл. 209—211° [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> + 128; заменяя III соотв. 10-норметилптеридином получают 11β-окси-17α-метил-19-нортестостерон. (3). Р-р 3,02 г 11β-окси-4-андростен-диона-3,17 в CH<sub>3</sub>OH смешивают при 60° с 1,5 мл пирролидина и получают 3,3 г 3-(N-пирролидил)-11β-окси-3,5-андростадие-нона-17 (IV), т. пл. 185° (разл.), [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> — 81° (хлф.). (4). К 50 мл 4 M эфири. р-ра метил-Mg-бромид в среде N<sub>2</sub> прибавляют суспензию 3,12 г IV в смеси бензол-эфир (1:1), эфир отгоняют до т-ры кипения смеси 70°, нагревают при этой т-ре 4 часа, охлаждают, прибавляют 50 мл насыщ. р-ра NH<sub>4</sub>Cl, концентрируют в вакууме, прибавляют 200 мл CH<sub>3</sub>OH, 35 мл 5%-ного водн. р-ра NaOH размешивают 30 мин. при 40°, подкисляют 20 мл CH<sub>3</sub>COOH, сгущают в вакууме, остаток смешивают с водой и экстрагируют CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; после промывки, высушивания, отгонки р-рителя и кристаллизации из разб. ацетона получают 1,144 г 11β-окси-II, т. пл. 209—211° [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> + 132° (хлф.). (5). Обработкой р-ра 11β-окси-II в C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N уксусным ангидридом в молярных отношениях 1:3 получают 17-ацетат-11β-окси-II, соотв. 17-ацетат-10-норметил-11β-окси-II. С другими ацилирующими агентами получены соотв. 17-формат, пропионат, триметилацетат, фураат, α- и β-циклогексилпропионат, бензоат, фенилацетат, α- и β-циклопентилпропионат, α- и β-фенилпропионат, метилбензоат, α- и β-фурилакритат, валерат, метакрилат и т. п. (6). Обработкой 17-ацетата-11β-окси-II избытком (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O при 100° в присутствии следов H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> получают 11,17-диацетат-11β-окси-II, соотв. 10-норметил-11β-окси-II. При замене ацилирующего агента получают 11,17-дипропионат, ди-(триметилацетат), дифураат, ди-(α- и β-циклогексилпропионат), дибензоат, ди-(фенилацетат), ди-(α- и β-циклопентилпропио-

нат), ди-(α- и β-фенилпропионат), ди-(метилбензоат), ди-(α- и β-фурилакритат), ди-валерат, ди-(метакрилат), 11-ацетат, 17-формат, 11-(β-циклопентилпропионат), 17-ацетат.

Ю. Вендельштейн  
40734 П. Стероиды и их получение (Steroids and the preparation thereof) [Pfizer & Co., Inc., C.]. Англ. пат. 726919, 23.03.55

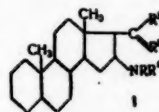
Патентуются стеринны, содержащие ядро (I) (R — остаток алифатич. углеводорода), и их простые и сложные эфиры, а также способ изомеризации стериннов, содержащих в одном кольце двойные связи, сопряжен-



ные с одной из двойных связей в положении 5,6, или их простых или сложных эфиров, путем нагревания таких стериннов в присутствии SO<sub>2</sub> для перегруппировки двойных связей в ядре. Р-цию проводят при 75—200° в органич. р-рителе, предпочтительно в присутствии органич. основания. В р-цию вводят ≥ 0,1 моля SO<sub>2</sub> и 0,1 моля органич. основания и 1—10% в-ва, препятствующего полимеризации (напр., гидрохинона или 4-трет-бутилкатаехина), на взятый в р-цию стерин. Способ применяют для образования 6,8(14),9(11)-триен-стеринов из соответственных 5,7,9(11)-триенов, и 6,8(14)-диен-стеринов из соответствующих 5,7-диенов. В качестве исходных в-в указаны эргостерин (II) и дегидроэргостерин (III) и их простые и сложные эфиры. Двойные связи, находящиеся вне циклов стероида, не влияют на указанный процесс изомеризации. Боковые цепи в положении 17, связанные с ядром стероида типа II или III, можно изменять, напр. 3-оксигруппу можно этерифицировать пропиононовой или бензойной к-той. В положении 17 могут содержаться COOH, ацетил или насыщ. алкил или атом O. В примерах изодегидростерилацетат (IV) получают из дегидроэргостерилацетата и изогидростерилацетат из эргостерилацетата и гидролизуют в I. Продукт присоединения малеинового ангидрида получают кипячением последнего с III в бензоле, а ацетат эргоста-8(14)-енола-3β получают гидрированием IV 3 молями H<sub>2</sub> при небольшом давлении в присутствии окиси Pt.

Ю. Вендельштейн  
40735 П. Способ получения 16-гетерозамещенных стероидов (Process of preparing and manufacture of 16-heterosubstituted steroids) [Schering Corp.]. Англ. пат. 735568, 24.08.55

N-Замещенные 16-амино-10,13-диметилстероиды общей ф-лы (I) (R<sup>2</sup> — метил, оксиметил или алкоксил, содержащий 1—3 атома C, и R<sup>3</sup> — O, или R<sup>2</sup> и R<sup>3</sup> вместе



означают атом N, а NRR' — остаток первичного или вторичного амина, причем ядро может содержать двойную связь в положении 4 (5) или 5 (6) и (или) CO- или OH-группу или группу, гидролизующую в OH в положении 3), а также соли этих соединений получают присоединением первичного или вторичного амина к Δ<sup>16</sup>-стероиду, содержащему группу C(=R<sup>3</sup>)R<sup>2</sup> в положении 17, в присутствии катализатора. Если —C(=R<sup>3</sup>)R<sup>2</sup> является —COOR<sup>4</sup> (R<sup>4</sup> — алкил) или —CN, то их можно превратить в —COCH<sub>3</sub> р-цией с метил-Mg-бромидом, а двойную связь в ядре избирательно гидрировать в присутствии Pd. Этерифицированная OH-груп-



на в положении 3 гидролизует в течение р-ции, образующийся ОН или имевшийся в исходном продукте можно последовательно этерифицировать. В примерах описано получение:  $\Delta^5$ -16-бензиламинопрегнен-3-олона-20 из  $\Delta^5$ ,16-прегнадиен-3-олона-20 (II) и бензиламина в присутствии гидроокиси бензилтриметиламмония (III);  $\Delta^5$ -16-анилинпрегнен-3-олона-20 из ацетата II и анилина в присутствии КОН; аналогично получают соответствующие соединения  $\alpha$ -метилпиперидина, октиламина, пирролидина, диэтиламина, ди-*n*-гептиламина и изогексиламина; 6-бензиламиноаллопрегнен-3-олона-20 из  $\Delta^5$ -аллопрегнен-3-олона-20 и бензиламина в присутствии КОН;  $\Delta^5$ -16-метиламинопрегнен-3-олона-20 из ацетата  $\Delta^5$ ,16-прегнадиен-3-олона-20 (IV) и метиламина в присутствии III; 16-пентадециламинпрогестерона из  $\Delta^5$ ,16-прегнадиендиона-3,20 и пентадециламина в присутствии КОН;  $\Delta^5$ -16-пиперидинпрегнен-3-олона-20 (V) из ацетата IV и пиперидина в присутствии КОН;  $\Delta^5$ -16-( $\beta$ -пипеколин)-прегнен-3-олона-20 (Va) из II и  $\beta$ -пипеколина в присутствии холина;  $\Delta^5$ -16-морфолинпрегнен-3-олона-20 из ацетата II и морфолина в присутствии КОН; ди-*d*-тарtrate продукта V; вератриново эфира продукта V (VI) этерификацией вератриохлоридом в  $C_5H_5N$ ; хлоргидрат и ди-*d*-тарtrate продукта VI; 16-пиперидиналлопрегнен-3-олона-20 гидрированием продукта V в присутствии 10% Pd-C; кислого 3-глюкозид-малеата  $\Delta^5$ -16-пиперидинпрегнен-3-олона-20 из 3-глюкозидтетраацетата II и пиперидина в присутствии КОН с последующей обработкой малиновой к-той; 16-пиперидиналлопрегнанолона обработкой ацетата 16-дегидроаллопрегнен-3-олона-20 как при получении V; 16- $\gamma$ -пипеколинопрегненолона (VII) заменой  $\beta$ -пипеколина в Va  $\gamma$ -пипеколином; уксусного эфира продукта VII этерификацией  $(CH_3CO)_2O$  в  $C_5H_5N$ ; ацетата 16-пиперидин-17-циан-5-андростенола-3 из ацетата 17-циан-5,16-андростадиенола-3 и пиперидина в присутствии  $CH_3COOH$  с последующим ацелированием; 16-пиперидин-прегнен-3,11-диолона-20 (и его хлоргидрата) из диацетата 16-прегнен-3,11-диолона-20 и пиперидина в присутствии КОН; 16-циклогексиламин-4-прегнен-3,10-диона из 4,16-прегнадиендиона-3,20 и циклогексиламина в присутствии КОН; 16-циклогексил-аминаллопрегнен-3-олона-20 аналогично получению из  $\Delta^5$ -аллопрегнен-3-олона-20; метилового эфира 16-пиперидин-3-окси- $\Delta^5$ -этиохоленовой к-ты (и его хлоргидрата) из метилового эфира 3-окси- $\Delta^5$ ,16-этиохоладиеновой к-ты и пиперидина в присутствии  $CH_3COOH$ ; метилового эфира 16-циклогексиламин-3-оксиэтиохоленовой к-ты (и его хлоргидрат), аналогично получению из метилового эфира 3-окси- $\Delta^5$ -этиохоленовой к-ты и циклогексиламина. Нагреванием II при размешивании с  $Ag_2CO_3$  в бензоле и постепенным прибавлением р-ра тетраацетбромглюкозы в бензоле получают 3-глюкозид-тетраацетат-II.

Ю. Вендельштейн

#### 40736 II. Стероиды и способ их получения (Steroids and the preparation thereof) [Pfizer & Co., Inc., C]. Англ. пат. 726920, 23.03.55

Патентуется 11,14-перекись изогидроэргостерина (I) и ее эфиры и способ образования перекисного мостика между положениями 11 и 14 соединения стероида путем взаимодействия последнего, содержащего двойную связь в положениях 9 (11) и 8 (14), с  $O_2$  при облучении и в присутствии красителя — фотокатализатора в качестве активатора окисления. Исходный стероид растворяют в инертном органич. р-рителе и обрабатывают  $O_2$  при  $\leq 60^\circ$ . В качестве активатора окисления применяют эозин или краситель с аналогичным строением; 11,14-перекись выделяют из продуктов р-ции удалением р-рителя, извлечением активатора окисления промывкой сухого остатка р-рителем, напр. метанолом и перекристаллизацией перекиси из смеси хлороформа и метанола. Дальнейшую очистку прово-

дят хроматографированием в петр. эфире на  $Al_2O_3$ . Исходные стероиды, содержащие двойную связь в положениях 9 (11) и 8 (14), могут быть типа эргоста-8 (14), 9(11), 22-триенола-3 $\beta$  или I (который можно получить гидролизом эфира последнего) и его простых и сложных эфиров. В ядре исходных 9(11), 8(14)-стероидов могут содержаться другие изолированные двойные связи, другие боковые цепи и заместители, кроме указанных выше, напр. вместо ненасыщ. алифатич. боковой цепи при  $C_{17}$  может содержаться  $COOH$ , ацетид, спиро-кетальная группа или O. В положении 3 могут находиться ОН, радикалы простых и сложных эфиров, отличные от ацетата, напр. пропионат или бензоат. В примере описано получение 11,14-перекиси ацетата I.

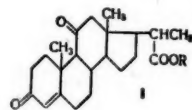
Ю. Вендельштейн

#### 40737 II. Стероиды (Steroids) [Upjohn Co.] Англ. пат. 737122, 21.09.55

Патентуется 14 $\alpha$ -окси-11-дизоксикортикостерон и способ его получения обработкой 21-эфиров 11-дезоксикортикостерона окислителями, образующимися при выращивании культуры *Mucor*, напр. *M. griseo suavis* в аэробных условиях, причем можно применять культуральную среду после выращивания и живой грибок. В качестве исходного материала указано применение 21-ацетата дезоксикортикостерона.

#### 40738 II. Стероиды (Steroids) [Upjohn Co.] Англ. пат. 737766, 28.09.55

Патентуются соединения общей ф-лы (I) ( $R-H$ , остаток углеводорода, содержащего до 8 атомов C) и



способ их получения окислением 3-кетобиснор-4-холедиола-11 $\alpha$ , 22, напр.  $KMnO_4$ , N-бромсукцинимидом или  $CrO_3$ , причем окислению первичного ОН в положении 22 в  $COOH$  сопутствует окисление вторичного ОН в положении 11 в  $CO$  и по желанию с последующей этерификацией  $COOH$  в положении 22. В примерах описано получение 3,11-дикетобиснор-4-холеновой к-ты и ее метилового, этилового, бутилового, пропилового и октилового эфиров.

Ю. Вендельштейн

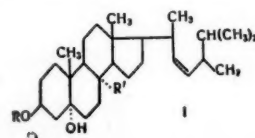
#### 40739 II. Стероиды (Steroids) [Upjohn Co.] Англ. пат. 737121, 21.09.55

21-Эфиры 14 $\alpha$ -окси-11-дезоксикортикостерона и алифатич. или карбоциклич. карбоновых к-т получают обработкой 14-а-оксикортикостерона ацилирующими в-вами, напр. алифатич. или карбоциклич. карбоновыми к-тами, их ангидридами или хлорангидридами. В примерах описано применение в качестве ацилирующих в-в ангидридов уксусной, диметилуксусной, триметилуксусной к-ты, хлорангидридов бензойной или  $\beta$ -циклопентилпропионовой к-ты, а также других карбоновых к-т, содержащих до 8 атомов C.

Ю. Вендельштейн

#### 40740 II. Стероиды (Steroids) [Vitamins, Ltd.] Англ. пат. 726948 23.03.55

Стероиды общей ф-лы (I) (a), где  $R-H$  или радикал органич. карбоновой к-ты,  $R'-OH$  и (b), где  $H$



отсутствует, а в положении 7,8 содержится двойная связь, получают р-цией 5,8-перекиси- $\Delta^6$ ,22-эргостадие-

нола-3 $\beta$  с 1 или 2 молями  $H_2$  в присутствии катализатора гидрирования, напр. окиси Pt- или скелетного Ni, по желанию, ацилированием OH в положении 3. По другому способу соединение (а) можно превратить в соединение (б) обычными дегидрирующими агентами. В примерах описано получение  $\Delta^{2,22}$ -эргостендиола-3 $\beta$ , 5 $\alpha$ , 8 $\alpha$ ;  $\Delta^{7,22}$ -эргостадиедиола-3 $\beta$ , 5 $\alpha$  и их ацетатов и пропионатов.

Ю. Вендельштейн  
40741 П. Стероиды (Steroids) [Upjohn Co.]. Англ. пат. 726939, 23.03.55

14 $\alpha$ , 17 $\alpha$ , 21-Триокси-4-прегнендион-3,20 или его 21-ацильные эфиры получают окислительной ферментацией 17 $\alpha$ , 21-диокси-4-прегнендиона-3,20 предпочтительно живым грибом вида *Helicostylum*, напр. *H. piriforme*, в аэробных условиях в соответствующей питательной среде.

Ю. Вендельштейн  
40742 П. Стероиды (Steroids) [Upjohn Co.]. Англ. пат. 724144, 16.02.55

Действием ацилирующих агентов на 11 $\alpha$ , 17 $\alpha$ -диоксипрогестерон получают 11 $\alpha$ -ацалокси-17 $\alpha$ -оксипрогестероны. В качестве ацилирующих агентов в примерах указаны уксусный, пропионовый и янтарный ангидриды,  $HCOOH$  и хлористый бензоил. Ю. Вендельштейн

40743 П. Стероиды (Steroid) [Upjohn Co.]. Англ. пат. 723748, 09.02.55

6-Окси-11-кетопрогестерон получают окислением 6,11 $\alpha$ -диоксипрогестерона (I), напр.,  $KMnO_4$  N-бром-ацетамидом в трет-бутаноле или  $CrO_3$ , причем на 1 г моля I применяют 1 г атом активного O; окисление протекает только в положении 11, не затрагивая других частей молекулы; I получают окислением прогестерона с помощью культуры ATTCC 14145.

Ю. Вендельштейн  
40744 П. Получение ненасыщенных стероидов. (Manufacture of unsaturated steroids) [Ciba A.-G.]. Англ. пат. 736309, 7.09.55

Получаются  $\Delta^7$ -андростендиолы и  $\Delta^7$ -прегнендиолы, в частности  $\Delta^7$ -андростендиол-3 $\beta$ , 17 $\beta$ ,  $\Delta^7$ -аллопрегнендиол-3 $\beta$ , 17 $\beta$  и их эфиры, а также способ получения  $\Delta^7$ -аллостероидов избирательным гидрированием двойной связи в положении 5,6  $\Delta^{5,7}$ -стероидов, которые могут дополнительно содержать двойную связь в положении  $\Delta^9$ (11), с применением скелетного Ni. Восстановление проводят предпочтительно в нейтр. р-рителе. Примеры: 7-дегидрохолестерин или его 3-ацетат или бензоат гидрируют в  $\Delta^7$ -холестенол или соответственно в его ацетат или бензоат; аналогично эргостерин или его ацетат превращают в  $\Delta^7$ -эргостенол или его ацетат;  $\Delta^{5,6}$ -андростадиедиол-3 $\beta$ , 17 $\beta$  или его диацетат, дипропионат, дибутират или дибензоат гидрируют в  $\Delta^7$ -андростендиол-3 $\beta$ , 17 $\beta$  или соответствующие эфиры; бензоат  $\Delta^{5,7,9}$ (11)-холестатриенола-3 восстанавливают в бензоат  $\Delta^{7,9}$ (11)-холестадиенола-3; диацетат  $\Delta^{5,7}$ -прегнандиедиола-3 $\beta$ , 20 $\beta$  аналогично дает диацетат  $\Delta^7$ -аллопрегнендиола-3 $\beta$ , 20 $\beta$ ; ацетат аэргостерина обрабатывают 1-молем  $H_2$  и получают ацетат  $\Delta^{7,22}$ -эргостадиенола.

Ю. Вендельштейн  
40745 П. Гидрирование стероидов. Фонкен (Hydrogenation of steroids. Fonken Gunther S.) [The Upjohn Co.]. Пат. США 2751399, 19.06.56

Применение Pd-катализатора, нанесенного на окись или карбонат (или смеси их) металлов II б группы периодич. системы элементов, позволяет гладко прогидрировать двойную связь в положении 4 в кетостероидах, не затрагивая кетогрупп. Приготовление катализатора: растворяют 11 г безводн.  $ZnCl_2$  в 100 мл  $H_2O$  при 70°, прибавляют при перемешивании избыток 20%-ного р-ра  $Na_2CO_3$ , отфильтровывают осадок, отмывают от щелочи горячей водой, суспендируют в 100 мл  $H_2O$ , прибавляют 5 мл р-ра  $PdCl_2$ , содержащих 0,5 г Pd и затем 1 мл 37%-ного  $CH_3O$ . Красно-коричне-

вую смесь нагревают до 60° и прикапывают 30%-ный р-р NaOH при перемешивании до pH 9. Черный осадок промывают декантацией 10 раз по 50 мл  $H_2O$ , тщательно отсасывают и промывают на воронке 6 раз, сушат и нагревают при 210° 11 час. Получают 6,8 г  $Pd/ZnO + ZnCO_3$  (I). Аналогично получают  $Pd/CdCO_3$ . После восстановления 250 мг I в 100 мл  $CH_3OH$  прибавляют 500 мл 11 $\alpha$ -оксипрогестерона и гидрируют до поглощения 1 экв  $H_2$ , отфильтровывают, катализатор промывают 4 раза по 25 мл ацетона, объединяют метанольный и ацетоновый р-ры и хроматографируют на колонне, содержащей 25 г смеси в отношении 1:2 активированного C (Darco G-60) и диатомовой земли (Celite 545). Колонну проявляют 8 раз по 200 мл ацетона. Первые 5 порций ацетона после отгонки дают 334,7 мг (68%) кристаллич. 11 $\alpha$ -оксипрегнандиона-3,20 (II). Затем колонну проявляют 4 раза по 200 мл  $CH_2Cl_2$  и получают 128,1 мг 11 $\alpha$ -оксисаллопрегнандиона-3,20 (III). Общий выход 96,1%. При гидрогенизации при 1 атм и 29° получают 86,8% II и 13,2% III. Из 1 г ацетата дезоксикортикостерона получают 742 мг (73%) 21-ацетоксипрегнандиона-3,20 и 277 мг (27%) 21-ацетоксисаллопрегнандиона-3,20. Аналогично холестеран на катализаторе I дает копростанон, а прогестерон — прегнандион-3,20. Так же гладко гидрируются в 4-андростендион-3,17, адреностерон, кортикостерон, 3,11-дикето-4-этиохоленовая к-та, тестостерон, 17 $\alpha$ -оксипрогестерон, 3-кето-11 $\beta$ -17 $\alpha$ -диокси-4-этиохоленовая к-та, 17 $\alpha$ -оксикортикостерон, 17-оксидезоксикортикостерон.

О. Магидсон  
40746 П. Избирательное гидрирование  $\Delta^{4,6}$ -3-кетостероидов (Selective hydrogenation of  $\Delta^{4,6}$ -3-keto steroids) [Upjohn Co.]. Англ. пат. 739012, 26.10.55

Для получения нормального и алло-изомеров 3-кетостероидов с насыщ. атомами C в положениях 4,5,6 и 7 стероидного кольца  $\Delta^{4,6}$ -3-кетостероиды избирательно гидрируют 2—2,2 молями  $H_2$  в присутствии Pd и р-рителя, напр. этилацетата и др., которые могут содержать до 20 вес.% воды. При получении нормального изомера гидрирование проводят в присутствии основания, напр. гидроокиси или карбоната щел. металла или  $Ca(OH)_2$ . Примеры: а) гидрированием 11 $\alpha$ -окси-6-дегидропрогестерона в спирте с Pd получают смесь 11 $\alpha$ -оксипрегнандиона-3,20 и 11 $\alpha$ -оксисаллопрегнандиона-3,20, которую разделяют хроматографией; окисление этих соединений  $CrO_3$  дает соответственно прегнан- и аллопрегнантрионы-3,11,20; б) гидрированием 4,6,22-эргостатриенона-3 в  $CH_3OH$  в присутствии KOH и предварительно восстановленного Pd-катализатора получают 22-копроэргостерон-3. Аналогично а получают смеси: 22-копроэргостерона-3 и 22-аллоэргостерона-3; 11 $\alpha$ -ацетоксипрегнандиона-3,20 и 11 $\alpha$ -ацетоксисаллопрегнандиона-3,20; копростанона и холестеранона; этиохоландиона-3,17 и андростандиона-3,17; этиохолан-17 $\beta$ -олона-3 и андростан-17 $\beta$ -олона-3; прегнандиона-3,20 и аллопрегнандиона-3,20; прегнан-17 $\beta$ , 21-диолтриона-3,11,20 и аллопрегнан-17 $\alpha$ , 21-диолтриона-3,11,20; 21-ацетаты последних соединений; прегнан-21-олдион-3,20 и аллопрегнан-21-олдион-3,20. Аналогично б получают 11 $\alpha$ -оксипрегнандион-3,20; 11 $\alpha$ -ацетоксипрегнандион-3,20; копростанон; этиохоландион-3,17; этиохолан-17 $\beta$ -олон-3; прегнандион-3,20; прегнан-17 $\alpha$ , 21-диолтрион-3,11,20 и его 21-ацетат; прегнан-21-олдион-3,20.

Ю. Вендельштейн  
40747 П. Способ получения насыщенных в ядре 11-кетостероидов. Джонс, Хенбест, Вудс, Хатуэй, Томас (Verfahren zur Herstellung von im Kern gesättigten 11-Ketoalosteroiden. Jones Ewart Ray Herbert, Henbest Harold Bernard, Woods Gilbert Frederick, Hathway David Ernest, Thomas Gordon Haydn) [Glaxo Lab. Ltd.]. Пат. ФРГ 944608, 21.06.56





и щел. эфир  
H<sub>2</sub>N<sub>2</sub> и аци-  
ловый эфир  
овой к-ты  
(с = 0,65,  
А. Травин  
иры (11-ф-  
[American

фиры I об-  
диал алки-  
ли бензо-  
соединений  
юла-11(17)

COOH или  
анамем I и  
лоидангит-  
или с бен-

обработкой  
и экстрак-  
получения I  
адростен-  
ла просте-  
иртом или  
для восста-  
17 в OH  
в положен-  
ают этири-  
азующие  
останавли-  
гидролизир-  
ного окис-  
и бен-  
дельштейн  
одрержащи-  
eto steroids  
idden Co.]

снор-Δ<sup>7</sup>-х-  
тановление  
(исключая  
жении 11)  
ния в без-  
стероидов  
Восстанов-  
< 50° или  
исходны  
нственной  
огут быть  
гмастерия  
ций двой-  
адиендиол-  
киленгли-  
указаны  
р.; концы  
-Δ<sup>4</sup>-стеро-  
идиона-3,20  
20-цикл-  
го 20-ци-  
ролизирова-  
гнендиол-  
гостерия  
й к-ты из  
новой к-ты  
холановой

к-ты (II); этиохолан-3,17-дионэтиленкетала-17 из 4-андростен-3,17-дионэтиленкетала-17 (III) (кеталь можно гидролизовать H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в метаноле для получения этиохолан-3α-олона-17); 5-изостигмат-22-енона-3 из стигмадиенона (IV). Помимо метиловых эфиров и этиленкеталей, можно применять другие эфиры, напр. этиловый или бутиловый, или эфир, содержащий бензоильную, гемисукциноильную или нафтоильную группу, и другие кетали, напр. циклические, содержащие 3—4 атома С в кольце. Указанным выше восстановлением можно получить Δ<sup>7,9</sup>(11)-прегнадиендион-3,20 из Δ<sup>4,7,9</sup>(11)-прегнатриендиона-3,20 и метиловый эфир 3-кето-Δ<sup>7,9</sup>(11)-холадиеновой к-ты из метилового эфира 3-кето-Δ<sup>4,7</sup>(11)-холатриеновой к-ты. Исходные продукты: I получают окислением метилового эфира 3β-оксиснор-5,7-холадиеновой к-ты циклогексановым и изопропилом Al; аналогично получают II, III и IV; 17-этиленкеталь дегидроандростерона получают кипячением дегидроандростерона и этиленгликоля в присутствии моногидрата *n*-тозилловой к-ты; 3α-ацетоксиснорлиотохолевую к-ту получают озонлизом ацетата 5-изостигматенола-3α.

Ю. Вендельштейн

**40750 П. Восстановление 3-кетостероидов в 3α-оксистероиды.** (Reduction of 3-keto steroids to 3α-hydroxy steroids) [Clidden Co.]. Англ. пат. 736817, 14.09.55

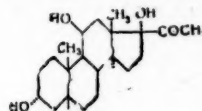
Патентуются 5-изостигмат-22-енол-3α-алкильные эфиры 3α-окси-Δ<sup>7</sup>-биснорхолановой к-ты, напр. метиловый эфир, и способ восстановления 3-кетогруппы 3-кето-Δ<sup>7</sup>-биснорхолановой к-ты действием LiAlH<sub>4</sub> в безводн. р-рителе и гидролизом продукта р-ции, напр. водн. HCl, с образованием 3α-окси-Δ<sup>7</sup>-биснорхолановой к-ты. 3-кето-Δ<sup>7</sup>-биснорхолановый эфир может содержать двойные связи в ядре, а также осложняющие кетогруппы в другой части стероидного ядра, напр. в положении 11 или 12, или группы карбоновых эфиров в боковой цепи, замещенной при C<sub>17</sub>, как в ряду эфиров биснорхолановой к-ты (I), напр. эфирах 3-кето-I, 3,11-дикето-I и 3-кето-Δ<sup>7</sup>-I (напр., метиловых эфиров). Для восстановления достаточно 0,25 моля LiAlH<sub>4</sub>, если 3-кетогруппа в стероиде является единственной, не осложненной наличием других гидрирующихся групп. Дополнительные реакционноспособные кетогруппы предпочтительно защищать, напр. превращением в циклич. кетали р-цией с алкиленгликолем. Способ можно использовать для получения прегнан-3α-олона-20 из прегнадиендиона-3,20 через промежуточный 20-этиленкеталь, этиохолан-3α-олона-17 из этиохоландиона-3,17 через промежуточный 17-этиленкеталь, копрозгост-22-енола-3α из копрозгостенона, 5-изостигмат-22-енола-3α из 5-изостигмат-22-енона-3, метил-3α-оксиснорхоланата из метил-3-кетобиснорхоланата, метил-3α-окси-Δ<sup>7</sup>-биснорхоланата из метил-3-кето-Δ<sup>7</sup>-биснорхоланата и метил-3α-окси-11-кетобиснорхоланата из метил-3,11-дикетобиснорхоланата. В примерах подробно описано получение перечисленных выше, а также следующих соединений: ацетата 5-изостигмат-22-енола-3α (получаемого р-цией соответствующего 3α-оксистероидов с уксусным ангидридом), 3α-ацетокси-I (гидролизом соответствующего метилового эфира KOH). В указанном способе можно применять другие, отличные от метилового, эфиры ряда I, напр. пропиленовый, изобутиловый, бензиловый или нафтиловый. Пригодны также эфиры других к-т в боковой цепи стероидов, напр. эфиры холановой, норхолановой и этиохолановой к-т.

Ю. Вендельштейн

**40751 П. Трикетоны 4-ацетоксистероидов** (Steroid 4-acetyloxy triketones) [Upjohn Co.]. Англ. пат. 733091, 6.07.55

Патентуемые 4-ацелированные прегнадиол-4,17α-трионы-3,11,20 общей ф-лы (I), где R — остаток орга-

нич. карбоновой к-ты, содержащей 1—8 атомов С, получают этерификацией соответствующих 4-оксистероидов HCOOH или хлорангидридом или ангидридом



органич. карбоновой к-ты, содержащей более 1 атома С. Р-цию проводят при 0—100° с применением избытка ацилирующего агента в присутствии C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N.

Ю. Вендельштейн

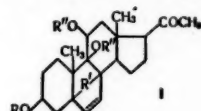
**40752 П. 4-Окситрикетон стероида** (Steroid 4-hydroxy triketone) [Upjohn Co.]. Англ. пат. 733090, 6.07.55

Прегнан-4,17α-диолтрион-3,11,20 получают омылением (предпочтительно гидроокисью щел. металла) в присутствии органич. р-рителя, 3(4),17(20)-диоксида полиэнолацетата прегнантриона-3,11,20, ацильные группы которого являются производными предпочтительно органич. карбоновых к-т с 1—8 атомами С. Водн. р-ром NaOH обрабатывают р-р 3(4),17(20)-диоксида 3,11,20-триацетоксипрегнатриона-3,9(11),17(20) в спирте, подкисляют, удаляют р-ритель и выделяют 4,17α-диоксипрегнатрион-3,11,20; в других примерах приведено применение соответствующих 3,11,20-трипропионил-, -трибутирил-, и других триацетоксистероидов и 3,17(20)-диоксида 3,20-диацетоксипрегнатриона-11 и других диацетоксистероидов.

Ю. Вендельштейн

**40753 П. Продукты присоединения триоксистероидов** (Trihydroxy steroid adducts) [Upjohn Co.]. Англ. пат. 723800, 9.02.55

5,8-продукты присоединения малеиновой к-ты к 3,9,11-триокси-5,7-прегнадиенону-20 или их двузамещ. соли щел. металлов получают омылением 5,8-продуктов присоединения к 3,9,11-триацетокси-5,7-прегнадиенону-20 (I) радикала малеиновой к-ты, малеинового ангидрида или малеинового диэфира, содержащего в эфирной группе 1—8 атомов С (R, R' и R'') и такие



же 3,9,11-ацилы, в р-ре в органич. р-рителе, неракционноспособном в условиях р-ции, напр. диоксане, путем смешивания р-ра с р-ром гидроокиси щел. металла, напр. NaOH; получаемую двузамещ. щел. соль переводят в соответствующее свободное соединение действием водн. р-ра минер. к-ты, напр. HCl. В примерах описано получение ди-Na- и ди-K-соли и свободного соединения.

Ю. Вендельштейн

**40754 П. Гидроксильрованные стероидные соединения.** Лобак (Hydroxylated steroids. Laubach Gerald D.) [Chas. Pfizer & Co., Inc.]. Пат. США 2741626, 10.04.56

Каталитическим восстановлением 5,8-перекисных 6(7)-непределенных стероидов, получают соответствующие 5-α-окси-Δ<sup>7</sup>(<sup>6</sup>)-производные стероидного ряда. Р-ция имеет избирательный характер и не затрагивает двойной связи в положении 9(11). Гидроксильная группа в положении 5, защищенная ацильным радикалом, удерживается при различных превращениях в других частях молекулы и может быть использована в заключительной стадии синтеза для образования двойной связи в положении 4(5). Р-цию осуществляют при 15—35°, давл. 1—6 атм и в присутствии инертного органич. р-рителя (эфир, диоксан). Указанные стероидные соединения могут служить промежуточ-



ными в-вами при синтезе гормональных препаратов типа кортизона. Р-р 0,470 г 5,8-перекиси эргостерил-ацетата (I) в 15 мл безводн. и свободного от перекисей диоксана гидрируют над 0,832 г скелетного Ni до прекращения поглощения  $H_2$  (48,8 мл), прибавляют  $CHCl_3$ , фильтруют и упаривают; получают эргоста-7,22-диен-3 $\beta$ ,5-диол-3-ацетат, выход 60%, т. пл. 230,2—236° (из диоксана),  $[\alpha]_D +0,5^\circ$  ( $c = 1,04$ , в хлф.). Аналогично восстановлением 9(11)-дигидроаналога I получают эргоста-7,9(11),22-триен-3 $\beta$ ,5-диол-3-ацетат, выход 100%, т. пл. 214,6—217,4° (последовательно из этилацетата и диоксана).

А. Травин

**40755 П. Получение 11 $\alpha$ -оксистероидов. Зондхеймер, Дьерасси, Розенкранц, Мансера.** (Preparation of steroidal 11 $\alpha$ -hydroxy compounds. Sondheimer Franz, Djerassi Carl, Rosenkranz George, Mancera Octavio) [Synthex S. A.] Пат. США 2751379, 19.06.56

11-Кетостероиды восстанавливают Na в спирте или в среде влажных органич. р-рителей; 3,20-кетогруппы защищают образованием этиленкеталей. Растворяют 2 г 20-моноэтиленкетали прегнан-3 $\alpha$ -олдиона-11,20 в 150 мл горячего абс. спирта, охлаждают до 20°, прибавляют небольшими порциями мелкоизмельченный Na, поддерживая слабое кипение. По растворении всего Na охлаждают, разлагают этилат водой и избытком  $H_2O$  осаждают стероид, который извлекают эфиром, промывают эфирный р-р водой до отсутствия щел. р-ции, сушат  $Na_2SO_4$  и отгоняют р-ритель. Получают 20-кеталь прегнан-3 $\alpha$ ,11 $\alpha$ -диолона-20 (I), т. пл. 197—199° (из ацетон-гексана),  $[\alpha]_D +16^\circ$  (хлф.). Растворяют 1 г I в 70 мл безводн. ацетона, содержащего 100 мг  $n\text{-}CH_3C_2H_4SO_3H$ , выдерживают смесь 24 часа при 20° и выливают в воду, извлекают хлороформ, промывают несколько раз водой, сушат  $Na_2SO_4$ . Получают по отгонке р-рителя 0,85 г прегнан-3 $\alpha$ ,11 $\alpha$ -диолона-20, т. пл. 178—179°,  $[\alpha]_D +88^\circ$  (хлф.); ацетилирование  $(CH_3CO)_2O$  в  $C_2H_5N$  дает диацетат, т. пл. 142—144°,  $[\alpha]_D +61^\circ$  (хлф.). Аналогично из 2 г ацетата 22-изоаллоспиростан-3 $\beta$ -олона-20 получают 1,4 г диацетата 22-изоаллоспиростандиола-3 $\beta$ ,11 $\alpha$ , т. пл. 172—174°,  $[\alpha]_D -77^\circ$  (хлф.); из 2 г ацетата 20-моноэтиленкетали аллопрегнан-3 $\beta$ -олдиона-11,20 в 150 мл  $iso\text{-}C_3H_7OH$  образуются 1,25 г диацетата аллопрегнан-3 $\beta$ ,11 $\alpha$ -диолона-20, т. пл. 169—171°,  $[\alpha]_D +43^\circ$  (хлф.); из 2 г 20-моноэтиленкетали аллопрегнан-3 $\beta$ ,17 $\alpha$ -диолдиона-11,20 в 200 мл эфира + 50 мл  $H_2O$  и 12 г Na выделяют 1,12 г аллопрегнан-3 $\beta$ ,11 $\alpha$ ,17 $\alpha$ -триолона-20, т. пл. 250—253°; из 1 г  $\Delta^4$ -прегнентриона-3,11,20 (11-кетопрогестерон) готовят диэтиленкеталь, из которого в 200 мл бензола + 50 мл  $H_2O$  аналогично предыдущему получают 1,1 г  $\Delta^4$ -прегнен-11 $\alpha$ -олдиона-3,20 (11 $\alpha$ -оксипрогестерон), т. пл. 163—166°, после перекристаллизации 166—167°.

О. Магидсон

**40756 П. Получение 2,4-андростадиедиона-3,17** (Manufacture of androstadiene-(2,4)-dione-(3,17)) [Schering A.-G.] Англ. пат. 739919, 2.11.55

2,4-Андростадиедион-3,17 получают бромированием андростадиедиона-3,17 в 2 стадии: 1-й атом Br вводят при ~25°, дальнейшее бромирование проводят при >25°, предпочтительно при 35—40°, применения  $\leq 95\%$  теоретич. кол-ва Br; от полученного 2,4-дибромандростадиедиона отщепляют  $HBr$  р-цией не более чем с двойным по весу кол-вом основания, напр. коллидина. Обе стадии бромирования проводят в лед.  $CH_3COOH$ , в весьма конц. р-рах, в присутствии  $HBr$ , 2-ю стадию проводят медленнее, чем 1-ю. Дегидробромирование ведут при 170—220°, в случае надобности в закрытом сосуде. В случае применения коллидина часть его, напр. до половины, можно заменить высококипящим р-рителем, напр. циклогексаном. В примерах описаны детали патентуемого способа. Ю. В.

**40757 П. Гидрогенизация 11 $\alpha$ -оксипрегненов. Нелтан** (Hydrogenation of 11 $\alpha$ -hydroxypregnenes. Nelson Alan H.) [Upjohn Co.] Пат. США 2751400, 19.06.56

Способ насыщения двойной связи в положении 4(5) 3,20-дикето-11 $\alpha$ -окси-4-прегнена (I), дающий при обладании нормальной стереохим. конфигурации  $H$  в положении 5 стероидного скелета, заключается в гидрировании I на Pd-катализаторе с 1 молярным кол-вом  $H_2$  в органич. р-рителе. Р-р 250 мг 11 $\alpha$ -оксипрегнерона в 100 мл  $C_2H_5OH$  + 6 капель  $(C_2H_5)_3N$  гидрируют при 20° и в присутствии 45 мг 30%-ного Pd/C-катализатора в течение 20 мин., фильтруют, выпаривают и получают 265 мг в-ва, т. пл. 145—185°. Его экстрагируют смесью 1 мл эфира с 9 мл петр. эфира (т. пл. 60—70°). При стоянии из экстракта выделяется 80 мг (32%) прегнан-11 $\alpha$ -олдиона-3,20, иглы, т. пл. 85—90°, из 146 мг (58%) остатка после отгонки р-рителя кристаллизацией из этилацетата выделяют 85 мг (34%) аллопрегнан-11 $\alpha$ -олдиона-3,20, т. пл. 193—198°. Очищ. образец плавится 198,5—199,5°. Разделение нормального и аллопрегнана также производят хроматографически в колонне со смесью 16,7 г «Cellu-S-545» и 8,3 г активированного угля «Darco G-60» (приведены детали хроматографирования). Указано соотношение нормального и алло-изомера от хроматера Pd-катализатора. При гидрировании в указанных для I условиях 11 $\alpha$ ,17 $\alpha$ -диоксипрогестерона получают смесь с преобладанием 11 $\alpha$ ,17 $\alpha$ -диоксипрегнандиона-3,20.

О. Магидсон

**40758 П. Получение тетрациклина. Лейн, Гуревич** (Production of tetracycline. Lein Joseph, Gourevitch Alexander) [Bristol Lab. Inc.] Пат. США 2739924, 27.03.56

Тетрациклин (I) получают методом аэробной, трубчатой ферментации с культурой, образующей хлор-I группы *Streptomyces viridifaciens* и *Streptomyces aureofaciens* в водн. питательной среде, содержащей усвояемый азот и углеводы, с наличием небольшого кол-ва хлор-ионов и 0,01—5%  $Br^-$ ,  $J^-$  или  $CNS^-$ , которые вызывают за счет хлор-I образование I. В зависимости от состава питательной среды меняются соотношения I:Cl = 1. В эмалированный ферментер емк. 9 м<sup>3</sup> загружают 56,8 кг кукурузного экстракта, 56,8 кг глюкозы, 28,4 кг  $(NH_4)_2HPO_4$ , 85,2 кг  $KH_2PO_4$ , 11,3 кг  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ , 28,4 кг  $NaBr$  и 6,75 кг  $H_2O$ . После стерилизации паром под давлением и охлаждением при pH 6,2 вносят посевной материал и ведут ферментацию в течение 44 час. при 34° и 90 оборотов мешалки в 1 мин., подавая в минуту ~3 м<sup>3</sup> воздуха. Полученный кристаллич. антибиотик содержит на 1 ч. 19 ч. I. Приведены прописи состава питательной среды и методы исследования I.

О. Магидсон

**40759 П. Комплексные соединения антибиотиков группы тетрациклина и способ их получения. Риттер** (Complexes of tetracycline antibiotics and preparation of same. Ritter Lawrence) [American Cyanamid Co.] Пат. США 2736772, 28.02.56

Указанные комплексы образуются при взаимодействии тетрациклина (I), хлортетрациклина (II), окситетрациклина с Al-солями  $\alpha$ -оксикарбоновых кислот [глюконовой (III), лимонной (IV), гликолевой (V), молочной (VI), лактобионовой (VII), яблочной (VIII) и винной (IX)]. Получают также аддукты этих комплексов с другими металлами. Смесь 4,1 г изопропила Al (X), 10,7 г  $\delta$ -лактона III (XI) и 30 мл воды нагревают при ~100° до растворения, разбавляют водой до 50 мл и фильтруют; к 12,5 мл фильтрата прибавляют 2,5 г хлоргидрата II (XII), размешивают 30 мин., подщелачивают 10%-ным р-ром NaOH при pH 7, выливают в 100 мл  $iso\text{-}C_3H_7OH$ , осадок отде-

ют, промывают спиртом и высушивают; получают комплекс II с глюконатом Al (XIII), содержащий II, Al и III в молекулярном соотношении 1:1:3; выход 6 г. Изменяя соотношение реагентов, получают комплексы, содержащие различные молекулярные соотношения II, Al и III. Описано также получение комплексов II-Al-VII (1:3:6), II-Al-IX (1:4:6), I-Al-III (1:1:3; 1:2:6; 1:3:5; 1:4:6,6; 1:4:12; 1:8:24), I-Al-IV (1:4:8), I-Al-V (1:4:8), I-Al-VI (1:4:12) и I-Al-VIII (1:4:8). К р-ру 42,6 г XI в 125 мл воды прибавляют 16,3 г X, размешивают 1 час при  $\sim 0^\circ$  и 24 часа при  $\sim 20^\circ$ , разбавляют до 150 мл и фильтруют; к 37,5 мл р-ра прибавляют суспензию 1,5 г Ca(OH)<sub>2</sub> в 40 мл воды, размешивают 10 мин., прибавляют 4,8 г I, оставляют на 1 час при  $\sim 20^\circ$ , разбавляют до 96 мл, фильтруют и из фильтрата вымораживанием получают аддукт, содержащий I, Al, Ca и III в молекулярном соотношении 1:2:2:6. Приведено 22 примера получения других аддуктов I-Al-Ca-III, содержащих измененные соотношения реагентов. Описано также получение аддуктов I-Al-R-III, где R—Sb, Cd, Cr, Co, Cu, Au, Fe, Mn, Ni, Se, Ag, Sr, Sn и Zn. Для увеличения растворимости к указанным выше комплексам могут быть добавлены поверхностноактивные в-ва: 4,2 г X и 11 г XI растворяют при нагревании в 40 мл воды, разбавляют до 50 мл и фильтруют; к 27,5 мл фильтрата прибавляют 5 г XII и 5 г твина 80, размешивают 30 мин. и подщелачивают 10%-ным р-ром NaOH до pH 7; получают устойчивый р-р XIII. Описано получение р-ров XIII и II-Al-III (1:1:2) в присутствии полиоксиэтиленлаурилового эфира.

А. Травин

## 40760 II. Способ получения чистого бацитрацина.

Голлахер, Хонохан (Verfahren zur Gewinnung und Reindarstellung von Bacitracin. Gollacher Morton Gawain, Honohan Edward Joseph) [Chas. Pfizer & Co., Inc.]. Пат. ФРГ 945407, 5.07.56

Находящийся в водн. р-ре бацитрацин (I) вводят в р-цию с растворимым молибдатом. Устанавливают образующийся молибдат I на pH  $\geq 5$ , водн. концентрат I отделяют и экстрагируют р-р I при слабо-щел. pH полярным органич. р-рителем, напр. бутанолом (II), при pH 7,5—8,5. Чистый водн. концентрат I получают экстрагированием водой при кислом pH бутанольного экстракта I, причем получаемые препараты активнее и в 2—3 раза устойчивее типовых продажных препаратов I. Пример: Культуральную жидкость, содержащую 32,5 ед/мл I, подкисляют H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> до pH 2,6, прибавляют 60 г инфузорной земли (ИЗ) на 1 л жидкости, фильтруют, промывают водой до объема фильтрата, на 25% превышающего первоначальный объем (активность 28,3 ед/мл), устанавливают pH 5,2 с помощью 20%-ного водн. р-ра NaOH, на 40 л прибавляют 50 г ИЗ, смесь размешивают и постепенно прибавляют 100 г молибдата аммония, через 30 мин. медленно устанавливают pH 2,5 (50%-ная H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), размешивают 30 мин. и фильтруют, предварительно покрыв фильтр ИЗ (всего 180 г ИЗ); фильтрат отбрасывают, осадок суспендируют в 1,9 л воды, обрабатывают 30%-ным водн. NH<sub>3</sub> до pH 6,8, р-р центрифугируют от твердых в-в и получают 1,85 л жидкости с активностью 345 ед/мл I; осадок снова суспендируют в 1,4 л воды, размешивают, прибавляют 10 г ИЗ и фильтруют, собирая 1,445 л фильтрата с содержанием 132,5 ед/мл I. Оба р-ра объединяют, прибавляют 20%-ный р-р NaOH до pH 7,8, насыщают 366 мл II и экстрагируют 6 раз по 600 мл насыщ. водой II, экстракты объемом 3,03 л, содержащие 155 ед/мл I, размешивают с 600 мл воды, pH смеси устанавливают с помощью H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на 3, операцию повторяют 5 раз и получают  $\sim 8$  л р-ра, содержащего 100 ед/мл I; pH

р-ра устанавливают 6,2 с помощью сильно основной ионообменной смолы (ИОС) (в OH-форме), концентрируют в вакууме до 452 мл с содержанием 718 ед/мл I, прибавляют 2 г оксалата NH<sub>4</sub>, 1,5 г K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>, 27 мл водн. р-ра этилендиаминтетрауксусной к-ты, с помощью 20%-ного р-ра NaOH устанавливают pH 7,8, насыщают 55,5 мл II и 7 раз экстрагируют по 100 мл насыщ. водой II. Объединенные экстракты обрабатывают равным объемом воды, установив pH 6—6,2 с помощью ИОС; 2-фазную смесь концентрируют до 210 мл и сушат в замороженном состоянии, получая 3,2 г I высокой чистоты, содержащего 78 ед/мл.

Ю. Вендельштейн

## 40761 II. Способ получения тетрациклина и хлортетрациклина. Миньер, Сокол, Ферман (Process for the preparation of tetracycline and chlorotetracycline. Minieri Pasquale Paul, Sokol Herman, Firman Melvin C.) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2734018, 7.02.56

Тетрациклин (I) получают выращиванием при 20—35° в аэробных условиях при pH 3,5—7,5 культуры *Streptomyces aureofaciens* в питательной среде, содержащей источники C, N и минер. солей, необходимых для ферментации, но почти не содержащей ионов Cl, кол-во которых не должно превышать кол-ва I, образующегося к концу ферментации: 14 γ в 1 мл, т. е. ферментацию проводят до образования не менее 500 γ/мл I, причем I образуется в качестве главного продукта ферментации, а хлортетрациклин (II) — в качестве побочного. Питательную среду, содержащую в 1 л дистил. воды 30 г сахара, 1,0 г цитрата Na, 3,3 г (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,25 г MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, 0,1 г K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, 0,1 г KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 1,0 г CaCO<sub>3</sub>, 0,04 г ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, 0,01 г MnSO<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O, 0,016 мг K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и 0,4 мл CH<sub>3</sub>COOH и  $\sim 0,0001\%$  хлоридов, стерилизуют при 121° 30 мин., засевают суспензией спор указанной выше культуры, выдерживают 72 часа при 33° и взбалтывании, причем pH падает до 5,5; 10 мл полученной суспензии пересевает в 400 мл указанной среды, выращивают 24 часа в тех же условиях, полученную культуру вносят в ферментатор из нержавеющей стали с 60 л стерилизованной при 121° питательной среды указанного состава, кроме измененных кол-в сахара 40 г, цитрата Na 2,0 г и CH<sub>3</sub>COOH 2 мл и в течение 40 час. при 30° пропускают воздух с скоростью 1,6 объема на 1 объем жидкости в 1 мин., причем начальный pH падает с 6,9 до 3,85; активность культуральной жидкости 53 γ/мл. Для выделения I к 587 л культуральной жидкости с активностью 68 γ/мл прибавляют 5,6 кг (COOH)<sub>2</sub>, устанавливают pH 3,5, добавляя 4,6 л конц. р-ра NH<sub>3</sub>, фильтруют от мицелия и оксалата Ca, фильтрат размешивают 20 мин. с 114 л 5%-ного р-ра N-лауроилколаминформилметилпиридинийхлорида в этилацетате и с 2,2 л 50%-ного р-ра NaOH (pH 8,5); 82 л этилацетатного слоя экстрагируют трижды по 1,5 л воды, каждый раз устанавливая pH 1,7 с помощью HCl или H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, экстракты объединяют, устанавливают pH 7,8, добавляя 6,5 мл 4 н. NH<sub>3</sub>, причем осаждается основание, которое фильтруют, сушат в вакууме и получают 21 г продукта с активностью 417 γ/мг, 75% которой обусловлена I. В других примерах описан процесс в иных питательных средах, с разной продолжительностью ферментации, а также выделение I в виде соли четвертичного аммония с смесью хлоридов алкилтриметиламмония и диалкилдиметиламмония, путем адсорбции амберлитом IRC 50 и последующим элюированием 1 н. HCl в 60%-ном метаноле, осаждением смесью BaCl<sub>2</sub> и MgCl<sub>2</sub>, способы получения хлоргидрата I.

Ю. В.

## 40762 II. Получение и выделение антибиотика. Де-Бор, Диц, Хуксема (Herstellung und Gewinnung eines Antibioticums. DeBoer Clarence, Dietz



Alma, Hoeksema Herman) [The Upjohn Co.] Пат. ФРГ 945949, 19.07.56

Патентуется способ получения нового антибиотика D-52 (I), состава  $C_{23}H_{36-40}N_2O_9S$ , продуцируемого *Streptomyces caelestis*, активного главным образом по отношению к грамположительным бактериям. Водн. питательную среду (100 мл), содержащую 2% декстрозы, 1% соевой муки, 0,25% пивных дрожжей, 0,5%  $(NH_4)_2SO_4$ , 0,3% KCl и 0,4%  $CaCO_3$ , заражают спорами указанного гриба, ферментируют 48 час. при 28°, 25 мл культуры переносят в 12 л той же среды (стерилизованной при 121° в течение 1,5 часа), ферментируют в тех же условиях при аэрации со скоростью 6 л/мин. и полученную таким образом культуру переносят в 240 л стерильной среды, содержащей 1% сахара, 0,5% глицерина, 0,5% лактозы, 0,5% декстрина, 0,2% пивных дрожжей, 0,5% смеси растворимых растительных белков (SVP), 0,2%  $NH_4NO_3$ , 0,2% кукурузного отвара, 0,4%  $CaCO_3$  и 0,5% NaCl. После 67-часовой ферментации фильтруют 1,5 л культуральной жидкости (pH 7,8), извлекают 2 раза по 500 мл  $CH_2Cl_2$ , упаривают экстракт в вакууме до 2 мл и прибавляют 10 мл скеллисола B; получают 38 мг I,  $[α]_D^{24} +121,5°$  (с 0,5, в  $CHCl_3$ ). Р-р 750 мг I (р-ритель в оригинале не указан) обрабатывают сухим газообразным HCl, упаривают и остаток растирают с эфиром; получают хлоридрат I,  $[α]_D^{24} +96,7°$  (с 0,5, в воде); оксалат I (Ia), т. пл. 149—154° (из  $CH_3OH$ ),  $[α]_D^{24} +106,4°$  (с 0,5, в воде); салицилат I, т. пл. 136—138° (из этилацетата),  $[α]_D^{24} +90,2°$  (с 0,5, в воде). Р-р 2 г Ia в 20 мл воды подщелачивают 6 н. NaOH до pH 8,5, экстрагируют  $CH_2Cl_2$ , вытяжку высушивают и упаривают в вакууме; получают I в виде аморфного, бесцветного порошка.

А. Травин

40763 П. Способ получения производного белка, применимого в качестве заменителей кровяной плазмы. Туртелотт, Вильямс (Förfarande för framställning av för serologiskt ändamål användbara proteinderivat. Tourtellote D., Williams H. E.), [Charles B. Knox Gelatine Co. Inc.]. Шведск. пат. 150946, 2.08.55

Для указанной цели обрабатывают белок (Б) ангидридом или хлорангидридом многоосновной карбоновой к-ты в водн. среде с pH ~6—12 так, чтобы кислотность реакционной смеси была близка к изоэлектрич. точке Б; коагулируют, отделяют коагулят Б и очищают его от некоагулированного Б. К. Герфельд

40764 П. Способ экстрагирования витаминов и стероидов как составных частей жиров и масел. Нотварц, Роалд, Слетнес (Process for extracting valuable components from fats and oils. Notvarp O., Roald A. S., Sletnes P. A.). Англ. пат. 732988, 6.07.55

Указанные сырые материалы омыляют 40—60%-ными водн. р-рами NaOH в присутствии катализатора—1 вес.% одноатомного спирта, полученное мыло, содержащее <20% воды, после охлаждения и затвердевания равномерно измельчают и экстрагируют смешивающимся с водой алифатич. кетоном или спиртом алифатич. ряда, напр. ацетоном, метилэтилкетон,  $CH_3OH$ ,  $C_2H_5OH$ ,  $iso-C_3H_7OH$ , взятым в кол-ве из расчета на получение р-ра (после установившегося равновесия), содержащего <5% воды. По варианту способа омыление проводят р-ром NaOH такой конц-ии, что образующееся мыло содержит >20% воды; такое мыло подсушивают до содержания воды <20%, равномерно измельчают и обрабатывают, как указано выше. Р-рителем извлекается некоторое кол-во глицерина; последний выделяют удалением р-рителя из экстракта и извлечением из остатка небольшим кол-вом воды. В основном патенте приведен один подробный пример.

Ю. Вендельштейн

40765 П. Метод получения гонадотропного гормона из передней доли гипофиза. Такэда, Оцуна (Hoda, Ikeda) [Сионоги сэйяку кабусики кайгай]. Японск. пат. 992, 25.02.54

Гонадотропный гормон (I), экстрагируют метанолом (II) (pH 4—6). Пример. Сухой порошок передней доли коровьего гипофиза и ацетона (50 г) смешивают с 10-кратным кол-вом 40%-ного II (с помощью  $CH_3COONa$  поддерживают pH ~5) и 10 суток экстрагируют в холодной камере. Экстракт фильтруют, в фильтрат добавляют II до 90%-ного содержания, собирают осадок, сушат и получают 0,3 г I.

А. Фрадкин

40766 П. Водный раствор хиноктилола для промывания глаз. Мита. Японск. пат. 299, 20.01.54

Для растворения в воде хиноктилола (I) — соединения, содержащегося в масле японского кипариса (*Сатаесурапис obtusa*), добавляют к воде борную к-ту, буру или используют их вместе. Пример. В 1000 мл дистил. воды растворяют 1,8 г борной к-ты, добавляют 0,1 г I, перемешивают, растворяют I и получают бесцветный прозрачный р-р; или смешивают 100 мл дистил. воды, 0,5 г буры и 0,05 г I. Р-р используют для промывания глаз.

А. Фрадкин

40767 П. Стабилизированные препараты жирорастворимых витаминов и способ их приготовления. Конн (Stabilized, oil-soluble vitamins and process of preparing same. Conn John B.) [Merck & Co., Inc.]. Пат. США 2739167, 20.03.56

Небольшие частицы витамина покрывают защитной оболочкой из протеиноподобных в-в, получаемой при действии протеолитич. ферментов на альбумин, фибрин или зенин. Яичный альбумин (в присутствии небольшого кол-ва толуола) подвергают в течение недели действию пепсина при 37° и pH 1,6, фильтруют, нейтрализуют до pH 8,6 при помощи амберлита IR-4B, упаривают в вакууме до 0,5 объема и высушивают методом вымораживания. Сухой препарат смешивают с водой до конц-ии 0,46 г в 1 мл и подщелачивают HCl (к-той) до pH 7,3; 10 мл этого р-ра тщательно смешивают с 3 г кристаллич. ацетата витамина А (величина частиц ~100 меш), прибавляют 4 мл кристаллич. химотрипсина в 0,4 мл воды, выдерживают 4,5 часа при 37° и высушивают методом вымораживания до порошкообразного состояния. Приготовленный описанным способом препарат полностью сохраняет свою активность через 2 месяца хранения на воздухе при t-ре ~20°.

А. Травин

40768 П. Инъекционный дюрэнтный препарат пенициллина в гелеобразном масле. Зиглер (Injectable penicillin repository preparation containing oil and gelled oil. Ziegler William M.) [American Cyanamid Co.]. Пат. США, 2733184, 31.01.56

Указанный препарат представляет собой тонкую суспензию пенициллина (I) в масле (сезамовом, хлопковом, маисовом, оливковом и др.), содержащем 1—15%  $ROPO(O_2)AlOH$ , где R — алкил, аралкил, алкоксиалкил или арилоксиалкил с числом атомов C от 6 до 18. Внутримышечное введение 0,25 мг препарата (72 000 ед. I) способно поддерживать конц-ию I в крови на уровне 0,09 ед/мл в течение 96 час. К р-ру 24 г цетилового спирта в 20 мл бензола прибавляют при охлаждении льдом 10 мл  $POCl_3$ , оставляют до прекращения выделения HCl, нагревают несколько минут при 70°, выливают на 200 г льда, постепенно нейтрализуют 4%-ным р-ром NaOH, поддерживая pH на уровне 3—8 во время гидролиза и 6,8 к концу гидролиза, отгоняют бензол, горячий р-р прибавляют к горячему р-ру 45 г  $KAl(SO_4)_2$ , кипятят 10 мин. (pH 5—6), осадок фильтруют, промывают водой и высушивают на воздухе. Смесь 1 г полученного описанным способом цетилфосфата Al и 50 мл сезамового

масла нагревают 15 мин. при 125° до образования почти прозрачного р-ра и охлаждают. К 22,5 г смеси прибавляют 10 г новоциллина и обрабатывают 16 час. на шаровой мельнице.

**40769 П. Препараты пенициллина для внутримышечной инъекции.** Керкмейер, Винсент (Penicillin compositions for intramuscular injection. Kirchmeyer Frederick J., Vincent Hugh C.) [Abbott Lab.]. Пат. США 2741573, 10.04.56  
Предложены препараты пенициллина (I) пролонгированного действия, представляющие водн. тиксотропные суспензии солей I с новокаином, N-метил-1,2-дифенил-2-оксиэтиламином, N,N'-дибензилэтилендиамином, N,N'-бис-дегидроабетилэтилендиамином и другими аналогичными соединениями. Для приготовления суспензий (с активностью 400 000—750 000 ед/мл) применяют тонкодисперсные частицы препарата (0—10 м), которые смешивают в кол-ве 25—75% с более крупными частицами (30—70 м). Р-р 14 г цитрата Na, 1 г твин 80 (II), 0,943 г метилового эфира п-оксибензойной к-ты (III, к-та IV) и 0,105 г пропильного эфира IV (V) в 524 мл воды прибавляют при размешивании к смеси 304,6 г новоциллина (VI) (985 ед/мг) и 304,6 г VI (985 ед/мг); получают 1000 мл препарата с активностью 600 000 ед/мл. Содержание II в препарате может колебаться в пределах 0,01—1,0% (оптимальное кол-во 0,1%); III и V добавляют в качестве бактериостатич. в-в. Аналогично, с теми же кол-вами остальных ингредиентов, готовят суспензию 152,3 г и 456,9 г VI тех же степеней дисперсности. Р-р 0,0157 г II в 7 мл воды прибавляют к смеси 8,391 г и 2,717 г тех же образцов VI. При внутримышечной инъекции препаратов указанного типа в крови найдены следующие средние концентрации I: через 4 часа 1,25 ед/мл, через 24 часа 0,624 ед/мл, через 48 час. 0,624 ед/мл, через 72 часа 0,234 ед/мл, через 96 час. 0,08 ед/мл.

**40770 П. Сухие непылящие композиции, содержащие йод.** Маркьюс, Рейнолдс (Dry free-flowing iodine compositions. Marcuse James E., Reynolds Martin M.) [West Disinfecting Co.]. Пат. США 2743208, 24.04.56  
См. канад. пат. 514439, РЖХим, 1957, 35732.

**40771 П. Способ приготовления снотворных таблеток.** Бранн (Sätt vid framställning av sömnmedelstabelle. Brann L.), Шведск. пат. 149858, 3.05.55  
Снотворное средство смешивают со стимулирующим в-вом, покрытым известным способом защитной маской, растворяющейся при действии ферментов, находящихся в желудке или в кишках. Покрытие производят таким образом, чтобы стимулирующие в-во начинало действовать через заранее намеченное время.

**40772 П. Получение гидроокиси алюминия, используемой для изготовления лекарственных препаратов, обладающих сильной антацидной активностью.** Табэ Хидэо [Такада якухин когё кабусики кайся]. Японск. пат. 2767, 25.04.55

Раствор хлористого Al обрабатывают водн. р-ром сульфата и из образовавшегося основного  $Al_2(SO_4)_3$  удаляют ион  $SO_4$ , получая гидроокись Al. Мелкозернистый характер получаемого продукта позволяет легче и быстрее производить фильтрование и промывку. 4 г металлич. Al обрабатывают 100 мл 3,5%-ного HCl, нагревают и получают р-р основного хлористого Al, имеющего состав  $Al_3(OH)_xCl_2$ . К нему добавляют 700 мл воды и, перемешивая 10%-ный р-р  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ , после прибавления 150 мл и образования осадка добавляют еще 30 мл. Нагревают до 80° и полученный основной  $Al_2(SO_4)_3$  обрабатывают 1%-ным р-ром NaOH и оставляют при 60—70°. Затем добавляют слабую щелочь с pH 9 и удаляют ионы  $SO_4$ . Когда послед-

них не обнаруживают, промывают и сушат осадок при 60—70°. Кол-во полученной гидроокиси Al составляет 10 г.

**40773 П. Получение гидроокиси алюминия для медицинского применения.** Табэ, Хидэо [Такада якухин когё кабусики кайся]. Японск. пат. 7874, 28.10.55

К водн. р-ру основного сульфата Al добавляют избыток  $H_2O$ . В результате гидролиза выпадает мелкозернистый осадок в-ва, который подвергают дальнейшей обработке для удаления  $SO_4$ -иона и превращения в гидроокись алюминия. 30 г  $AlCl_3$  растворяют в 100 мл  $H_2O$ . Затем постепенно добавляют 19 г  $NaHCO_3$  и получают прозрачный р-р основного хлористого алюминия. К нему добавляют 80 мл 50%-ного р-ра  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ . Полученный р-р сохраняют при 5°, размешивают и доливают водой при этой же т-ре так, чтобы общий объем составлял 350 мл. Через некоторое время начинается образование основного сульфата алюминия, сопровождающееся помутнением. Добавляют еще 500 мл  $H_2O$  и постепенно нагревают до 80°, продолжая нагревание при этой т-ре в течение 30 мин., затем фильтруют и промывают полученный осадок основного сульфата алюминия; добавляют 60 мл 10%-ного р-ра  $Na_2CO_3$  и устанавливают т-ру 60—80°. Продукт фильтруют, промывают и высушивают при т-ре  $\leq 80^\circ$ . Полученное кол-во составляет 7,5 г. В другом примере для получения основного сульфата алюминия 200 г аммиачных квасцов растворяют в 300 мл теплой воды, добавляют 27 г безводн.  $Na_2CO_3$  и затем 33 г  $NaHCO_3$ .

**40774 П. Зубоврачебный цемент.** Раутер (Dental cement. Rauter H.) [Vitakahnfabrik H., Rauter O. H. G.]. Англ. пат. 695278, 5.08.53

Зубоврачебный цемент содержит урановые соединения, напр. производные уранила и красные пигменты, напр. окись золота, хромоалюминиевые пигменты, алюминат Cu и окись Mn, которые придают цементу сходство с натуральным цветом зубов как при дневном, так и искусств. освещении. Цемент применяется в виде густой пасты из расплавленной и измельченной керамики, смешанной с урановыми соединениями и пигментами и к-той, напр. фосфорной к-той. Керамика может состоять из кремнезема, глинозема, фосфата Al, фтористых Ca, Al и окиси Li.

**40775 П. Препарат для лечения и дезинфекции зубов.** Такаха с. Японск. пат. 8197, 11.12.54  
Смесь 62 мл креозотового масла, 40—80 мл 37%-ного формалина и 60—100 мл 10%-ного NaOH нагревают 30—50 мин. при 50—70°, собирают маслянистый нижний слой, промывают его водой и разбавляют спиртом.

**См. также:** Лекарств. в-ва: органич. 39554, 39555, 39557, 36607, 39608, 39622, 39626, 39652, 39656, 39670, 39682, 39686, 39732, 39777; 14629Бх, 14679Бх. Алкалоиды 39769, 39775, 39776; 15274Бх. Природные в-ва: животного происхождения 39831; растительного происхождения 39767; 15274Бх, 15293Бх. Глюкозиды 39769, 39775, 39776. Гормоны 39583, 39625, 39759—39763; 14992Бх. Антибиотики 39792, 39794, 39796—39798, 39801, 39802; 15095—15097Бх, 15100Бх. Анализ 39439, 39440; 14678Бх, 14681Бх, 14729—14723Бх

ПЕСТИЦИДЫ

Редакторы Ю. А. Баскаков, Н. Н. Мельников

**40776. Борьба с грызунами.** Де-Уитт (Rodent control. DeWitt James B.), Soap and Chem. Specialties, 1957, 33, № 6, 87, 89, 92 (англ.)



Проходят испытания новые родентициды из группы антикоагулянтов — дифасинон и ПМП. В качестве средств, отпугивающих крыс и мышей, испытано ~7000 соединений. Из них углеводороды, простые эфиры, карбоновые к-ты и большинство сложных эфиров не обладали отпугивающим действием. Некоторые амины, амиды, роданиды, тиокарбаматы, в-ва, содержащие галогид, N или S, активны. Циклич. соединения обладают более высоким отпугивающим грызунов действием, чем алифатические. Ненасыщ. связи повышают активность. Актидион очень эффективен как отпугивающее средство, но слишком токсичен для людей. ТМТД, N-бутилфталмид и комплексы аминов с тринитробензолом и диметилдитиокарбаматом Zn отпугивают грызунов, но не дают полной защиты. Одно из наиболее перспективных отпугивающих средств — этиловый эфир 2,3,4,5-тетрахлорфуранкарбонной к-ты (SEFRO), для стабилизации которого добавляют поливинилацетат.

К. Бокарев

40777. Исследования с целью исключения соединений таллия при дератизации пищевых объектов. Кулеша, Барановская, Длугокенская (Z prac nad eliminacją związków talu z deratyzacji obiektów żywnościowych. Kulesza Jan, Baranowska Irena, Długokęcka Hanna), Roczn. Państw. zakł. hig., 1957, 8, № 4, 381—389 (польск.).

В связи с опасностями, связанными с применением солей Тl для борьбы с грызунами (Г), проведены лаборатор. и полевые испытания куматокса (I) (варфарина) в виде порошка, водн. р-ра и эмульсии. Препарат из муки и 0,5% I оказался непригодным вследствие быстрой порчи. Положительные результаты получены со смесью талька, мела и 0,5% I при добавлении консервирующих в-в (напр., n-нитрофенола). Водн. р-ры I оказались стойкими только в сильно щел. среде (pH > 9), что на практике трудно выполнимо. Эмульсия I, получаемая при разбавлении водой его спирт. р-ра в присутствии неионного эмульгатора, была стойкой — коагуляция начинается только через 12 дней. Гибель животных (крыс) при использовании I наблюдалась через 3—5 дней. Для борьбы с Г вне помещений следует применять более сильно действующие яды: Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub>, α-нафтилтиомочевину, экстракт морского лука.

С. Яворовская

40778. Производство ГЭТФ, ТЭПФ и шрадана. Филлипс (Manufacture of HETP, TERP and Schradan. Phillips M. A.), Industr. Chemist, 1957, 33, № 387, 250—252 (англ.).

Обзор. Описаны методы получения гексаэтилтетра-, тетраэтилпирофосфата и шрадана. Библ. 6 назв.

К. Бокарев

40779. Дальнейшее доказательство автосомальных наследственно-разнородных факторов устойчивости к хлордану у рыжего таракана. Джайвис, Грейсон, Левитан (Further evidence for autosomal, multiple-factor inheritance of chlordane resistance in the German cockroach. Jarvis F. E., Jr, Crayson J. M., Levitan M.), J. Econ. Entomol., 1957, 50, № 2, 185—187 (англ.).

Сообщены результаты дальнейшего изучения механизма передачи устойчивости у таракана *Blattella germanica* (L.). Доказательства получены путем определения степени устойчивости: а) второго потомства от взаимного скрещивания устойчивых и неустойчивых к хлордану штаммов, б) потомства от парного скрещивания внутри штаммов и в) тараканов в последовательных генерациях из устойчивого к хлордану штамма, в котором отбор прерывался. Е. Гранин

40780. Авиаприменение гранулированного дильдрина для борьбы с личинками европейского хруща на холмистых лугах и пастбищах. Эванс, Нейнциг, Джириско, Ричмонд (Aerial applications

of granulated dieldrin for control of larvae of the European chafer on hilly meadows and pastures. Evans W. G., Neunzig H. H., Gyrisco George G., Richmond Roy G.), J. Econ. Entomol., 1957, 50, № 3, 273—276 (англ.).

5- или 10%-ный гранулированный дильдрин, примененный на посевных травах в дозе 33,6 кг/га, полностью освобождал почву от личинок *Amphimallon majalis* (Raz.) в течение двух лет. Через 9 дней после применения на листьях люцерны обнаружены остатки дильдрина в кол-ве 0,4—0,9 мг/кг.

Е. Гранин

40781. Борьба с солончаковыми личинками *Tabanus* с помощью гранулированного дильдрина. Джамбак, Уолл (Control of salt marsh *Tabanus* larvae with granulated insecticides. Jamnback H., Wall W.), J. Econ. Entomol., 1957, 50, № 4, 379—382 (англ.).

Против личинок *Tabanus nigrovittatus* Macq. и *T. lineola* F. испытаны гранулированные препараты дильдрина (I), ДДТ, альдрина, хлордана и гептахлора. Наиболее эффективным был I, наименее — ДДТ. 2,5%-ные гранулы I, примененные с геликоптера в дозе 0,334 кг/га (по технич. продукту), уменьшали среднее кол-во личинок с 10,0 и 18,5 экземпляра на 1 м<sup>2</sup> до 0,24 и 3,6 на 1 м<sup>2</sup>, соответственно. Е. Гранин

40782. Токсичность эндрина для хлопковой тли и коровячного червя. Сатпатхи (Toxicity of endrin to cotton aphid and boll worm. Satpathy J. M.), Sci. and Culture, 1957, 22, № 8, 456—457 (англ.).

Изучена инсектицидная активность эндрина (I) в сравнении с паратионом (II), малатионом (III), дильдрином (IV) и токсафеном (V) по отношению к вредителям хлопчатника — *Aphis gossypii* Glov., *Empoasca devastans* D. Наиболее эффективен I, уничтожающий в 0,04%-ной конц-ии 88% *A. gossypii*. V (0,1%), II (0,04%), III (0,04%) и IV (0,1%) вызывали соответственно 84,1—68,2-, 75,8-, 76,4%-ную гибель *A. gossypii*. Через 33—63 дня после обработки наиболее эффективными в борьбе с *E. devastans* оказался I. Установлено полное отсутствие фитотоксич. свойств у I.

Н. Кулагина

40783. Изучение мер борьбы с морковной мухой на сельдерее. Томас, Беван (Investigations into the control of carrot fly on celery. Thomas J. D., Bevan W. J.), Plant Pathol., 1956, 5, № 4, 115—119 (англ.).

Против морковной мухи *Psila rosae* F. на сельдерее испытаны γ-ГХЦГ, альдрин (I), и дильдрин (II) путем полива почвы вокруг растения, погружения корней в суспензию инсектицида перед высадкой, опрыскивания полосы почвы вдоль растения и опыливания дустом гребня борозды при посеве. Устойчивый высокий эффект давал полив почвы суспензией γ-ГХЦГ, I (0,1%) и II (0,05%). Сильное снижение зараженности растений получено при 3-кратном опрыскивании полосы почвы шириной ~6 см вдоль рядков растений II (0,1%) с интервалом в 3 недели. Л. Бочарова

40784. Влияние сроков опрыскивания на остатки инсектицидов из группы хлорированных углеводородов на персиках. Фейн, Гамильтон, Раск (Effect of spray date on residues of chlorinated hydrocarbon insecticides on peaches. Fahey Jack E., Hamilton D. W., Rusk Harold W.), J. Econ. Entomol., 1957, 50, № 3, 366—367 (англ.).

Персиковые деревья опрыскивали 6—9 раз в сезон 50%-ным ДДТ (I), 50%-ным дильдрином (II), 19,5%-ным эндрином (III), 25%-ным гептахлором (IV) и 40%-ным хлорданом (V) (в конц-иях 0,24, 0,12, 0,074, 0,12 и 0,36 кг на 100 л, соответственно). На различных вариантах опыта обработку заканчивали за 40, 30, 20 или 10 дней до сбора урожая. В случае, когда опрыскивание заканчивали за 40 дней до сбора урожая, в плодах найдены следующие кол-ва остатков (в мг/кг):

I 5,3; II (органич. Cl) 0,3; III (органич. Cl) 0,08; IV 0,03; V 0,8. Е. Гранин

40785. Борьба с насекомыми в связи с производством семян люцерны в центральном районе штата Висконсин. Медлер, Брукс (Insect control in relation to alfalfa seed production in Central Wisconsin. Medler J. T., Brooks G. N.), J. Econ. Entomol., 1957, 50, № 3, 336—337 (англ.)

Против различных стадий *Adelphocoris lineolatus* (Goetze), *A. rapidus* (Say), *Lygus lineolaris* (P. de B.), *Empoasca fabae* (Harr.), *Melanoplus bivittatus* (Say), *M. confusus* Scud. и *M. mexicanus* (Sauss.) семенную люцерну опрыскивали ДДТ, систоксом (I), метоксаклором (II), паратионом (III) и смесями: ДДТ + гептахлор (IV), ДДТ + дильдрин (V), ДДТ + хлордан (VI), ДДТ + токсафен (VII), ДДТ + альдрин (VIII). Каждый инсектицид применяли в следующих дозах (в кг/га): ДДТ 0,56; I 0,28; II 1,12; III 0,28; IV 0,14; V 0,14; VI 0,56; VII 0,84; VIII 0,28. Все инсектициды, кроме I и III, значительно повышали урожай семян; наилучший эффект показали комбинированные препараты. Е. Гранин

40786. Изучение чувствительности *A. subpictus* Grassi, 1899 к инсектицидам из группы хлорированных углеводородов в селениях штата Дели. Шарма, Кришнамурти (Studies on the susceptibility of *A. subpictus* Grassi, 1899 to chlorinated hydrocarbon insecticides in a Delhi State village. Sharma M. I. D., Krishnamurthy B. S.), Indian J. Malariol., 1957, 11, № 2, 231—237 (англ.)

Взрослые комары *Aedes subpictus* Grassi, собранные в селении, здания которого обрабатывались ДДТ в течение 10 лет, развили к этому препарату высокую устойчивость. По отношению к  $\gamma$ -изомеру ГХЦГ и дильдрину комары остались чувствительными. Личинки 4-го возраста, полученные из яиц устойчивых комаров, также были заметно устойчивы к ДДТ.

Е. Гранин  
40787. Механическое опыливание для борьбы с овечьей кровосоской. Пфадт, Де-Фолиарт (Power dusting to control the sheep ked. Pfadt R. E., DeFoliart G. R.), J. Econ. Entomol., 1957, 50, № 2, 190—194 (англ.)

Для борьбы с *Melophagus ovinus* (L.) овец опыливали: 5%-ным хлорданом; 1,5%-ным или 1%-ным дильдрином; 1%-ным гептахлором; 1%-ным линданом; 5%-ным токсафеном; 0,5%-ным ротеноном; комбинированными дустами — 0,5% ретонона + 10% летана 60 или 0,5% ретонона + 0,25  $\gamma$ -ГХЦГ. Наилучшие результаты получены при применении 1,5%-ного дильдрина, однократное опыливание которым стриженных овец вызывало через 6 недель полное искоренение паразитов. Е. Гранин

40788. Борьба с клещами на рогатом скоте. Ч. 1, 2. Маттисс (Cattle tick control. Parts 1, 2. Matthysse J. G.), Agric. Chemicals, 1956, 11, № 11, 32—34, 117; № 12, 42—44, 121 (англ.)

Испытаны трехоксис As (I),  $\gamma$ -ГХЦГ, ДДТ, токсафен (II), хлордан, альдрин (III), дильдрин (IV) и гептахлор. Длительность токсич. действия применявшихся инсектицидов не превышала 1 неделю. Устойчивые к ГХЦГ клещи оказались также устойчивыми к I—IV. Для обработок скота против клещей рекомендуется применять II (0,17—0,25%) с интервалом 1 неделю в дождливый сезон и 0,14—0,2%-ный ДДТ с интервалом 2 недели между обработками в засушливое время. Указаны методы анализа, применяемые для определения конц-ий инсектицидных жидкостей в чанах для погружения животных. Приводятся данные по сравнительной стоимости обработок. Л. Бочарова

40789. Биология и меры борьбы с манговым мучнистым червецом (*Drosicha mangiferae* Green). Сен,

Прасад (Biology and control of the Mango Mealy-Bug (*Drosicha mangiferae* Green). Sen A. C., Prasad D.), Indian J. Entomol., 1956, 18, № 2, 127—140 (англ.)

Против нимф мангового мучнистого червеца *Drosicha mangiferae* Green наилучшие результаты получены от препарата «остико», применявшегося в виде ловчих колец на штамбах деревьев; период защитного действия 2—3 месяца. Против отрождающихся личинок *D. mangiferae* эффективны также 10%-ные дусты ДДТ и ГХЦГ (170 г на 1 дерево; 3 обработки за сезон). Дуст паратиона (57 г на 1 дерево) при борьбе с *D. mangiferae* дает хорошие результаты, но опасен для домашних животных при возможном слизывании ими препарата. Л. Бочарова

40790. Изучение инсектицидного действия деметона-О и деметона-S. Дейвид (Insecticidal action studies with demeton-O and demeton-S. David W. A. L.), Bull. Entomol. Res., 1957, 48, № 1, 91—107 (англ.)

Изучали инсектицидную активность изомеров деметона-S (I) (О,О-диэтил-S-2-этилтиозилтиофосфат) и деметона-О (II) (О,О-диэтил-О-2-этилтиозилтиофосфат), входящих в состав препарата систокс в кол-ве 30% I и 18% II. Опыты проводили на горшечной культуре конских бобов, зараженных тлей *Aphis fabae* Scop. По контактной и систематической инсектицидной активности I в 10 раз превосходит II. Инсектицидное действие на тлей проявляется при наличии в растительной ткани 1 мг/кг I и 3 мг/кг II. Использование в опытах I, меченного  $P^{32}$ , показало, что из почвы I через корни поступает во все части растения, причем его конц-ия в корнях ниже, чем в надземной части растения; наибольшее кол-во I поступает в листья. Оба изомера передвигаются из старых листьев в молодые. С нисходящим током перемещаются малые кол-ва токсиканта. I более стабилен в растении, чем II. На передвижение I, меченного  $P^{32}$ , в растении сильно влияет интенсивность освещения. В растениях, находившихся в условиях слабого освещения или подвергшихся затенению в течение суток перед обработкой, передвижение I значительно подавляется. Абсорбция растением I из песка идет значительно быстрее, чем из почвы. I и II обладают фунгицидным действием, их токсичные пары выделяются из листьев при поступлении токсиканта в растение через корни. Л. Бочарова

40791. Заметка о фунгицидах: 2-трихлорметилмеркапто-6-нитросахарин и родственные ему соединения. Хамор (A note on fungicides: 2-trichloromethanesulfenyl-6-nitrosaccharin and related compounds. Hamor Glenn H.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Sci. Ed., 1957, 46, № 3, 207—208 (англ.)

2-трихлорметилмеркапто-6-нитросахарин (I) получен из Na-соли 6-нитросахарина (0,009 молей в 30 мл дистил. воды) при комнатной т-ре путем постепенного добавления (1 час, перемешивание) избытка  $CCl_3SCl$  (0,027 молей в 30 мл  $CCl_4$ ); выход 79%, т. пл. 143—146° (из ацетона). I, нанесенный на предметное стекло в конц-ии 1  $\mu$ /мл, полностью подавлял в течение 17 час. развитие спор *Stemphylium sarcinaeforme* и *Sclerotinia fructicola*. 2-метилсахарин оказался столь же активным по отношению к *S. fructicola*, но 100%-ное подавление роста *S. sarcinaeforme* дал лишь при конц-ии в 100  $\mu$ /мл. N-метилфталимид даже при конц-ии в 1 мг/мл проявил значительно меньшую фунгицидную активность. Г. Швиндлерман

40792. Защита джутовых тканей от микробиологических факторов и разрушительного действия света. Часть II. Устойчивость некоторых защитных агентов к воздействию погодных условий. Мак-Миллан, Басу, Пал (Protection of jute materials against microbiological and actinic deterioration.



Part II. Evaluation of some proofing agents against weather exposure. Macmillan W. G., Basu S. N., Pal P. N.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, BC16, № 4, C95—C100 (англ.)

Для борьбы с микроорганизмами, повреждающими материалы из джута испытаны Cu-, Pb-, Cd-, Cr- и Ba-содержащие фунгициды: бораты Cu, Cd и Cr, основные карбонаты Cu и Cu + Fe, Cu-соль хлорамина Т, основной хромат Cu, купферрон Cu, ферроцианид Cu, фторид Cu, нафтенат Cu, пентахлорфенолят Cu, 8-оксифенолят Cu, салициланилиды Cu и Cd, силикат Cu, стеарат Cu + креозот, сульфид Cu, тетрахлорфенолят Pb, пентахлорфенолят Cd, пентахлорфенолят Pb, кремнефторид Ba, а также пиридилмеркурацетат, пиридилмеркурхлорид и пиридилмеркурстеарат. Эффективность фунгицидов зависит от условий погоды (т-ра воздуха и почвы, солнечный свет, ветер, дождь), наиболее устойчивы к ним Cu-содержащие фунгициды. Однако фунгицидные препараты, содержащие  $\leq 5\%$  Cu, теряют свою активность через 6 месяцев. Cr-, Hg- и Pb-содержащие препараты менее устойчивы к погодным условиям. Приведены физ. свойства и содержащиеся действующего начала в изученных фунгицидах. Часть I см. РЖХим, 1958, 12347. Е. Андреева

40793. Органические гербициды. 1. Замещенные 4-фенилазеноксиуксусные кислоты. Эттель, Мышка (Organické herbicidní látky I. Substituované 4-fenylazefenoxyoctové kyseliny. Ettel Viktor, Myška Jaromír, Chem. listy, 1957, 51, № 7, 1350—1353 (чеш.))

С целью исследования гербицидного действия синтезированы замещ. 4-фенилазеноксиуксусные к-ты и их сложные эфиры общей ф-лы  $3,4\text{-R'ROOCCH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{R}^2\text{-4'}$  (I) (указаны R, R', R<sup>2</sup>, т. пл. в °C); H, Cl, H, 151; CH<sub>3</sub>, Cl, H, 97; C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, Cl, H, 73; H, Cl, Cl, 202; CH<sub>3</sub>, Cl, Cl, 136,5; C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, Cl, Cl, 93; H, Cl, CH<sub>3</sub>, 184; CH<sub>3</sub>, Cl, CH<sub>3</sub>, 101; C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, Cl, CH<sub>3</sub>, 107; H, CH<sub>3</sub>, H, 147; CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>, H, 52; C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>3</sub>, H, 76,5; H, CH<sub>3</sub>, Cl, 196; CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>, Cl, 105; C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>3</sub>, Cl, 80; H, CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>, 200; CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>, 97; C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>, 92,5; H, H, H, 184; CH<sub>3</sub>, H, H, 89; C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, H, H, 73,5; H, H, Cl, 233; CH<sub>3</sub>, H, Cl, 125,5; H, H, NO<sub>2</sub>, 236; CH<sub>3</sub>, H, NO<sub>2</sub>, 176,5; C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, H, NO<sub>2</sub>, 150,5. I (R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>3</sub>) получают кипячением 12—15 час. соответствующего 4-оксизобензола в ацетоне с эфиром хлоруксусной к-ты в присутствии эквимолярного кол-ва K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и следов KJ. Гидролизом эфира с водно-спирт. NaOH синтезированы I (R = H). Исходные 3-хлор-4'-метил- (т. пл. 117°), 3,4'-дихлор- (т. пл. 137,5°), 3-метил-4'-хлор- (т. пл. 175°)-4-оксизобензолы образуются при сочетании соответствующей диазониевой соли с р-ром замещ. фенола в присутствии водн. щелочи. J. Kováč

40794. Влияние предуборочного опрыскивания листьев гидразидом малеиновой кислоты на проксимальную доминантность и на подавление побегов батата. Патерсон (Some effects of preharvest foliage sprays of maleic hydrazide on proximal dominance and sprout inhibition of sweet potatoes. Paterson D. R.), Bot. Gaz., 1957, 118, № 4, 265—267 (англ.)

Опрыскивание листьев бататов сорта Porto Rico за 1 месяц до сбора урожая 0,4-, 0,8- и 1,6%-ными р-рами диэтаноламмониевой соли гидразида малеиновой к-ты (I) задерживает образование побегов корней. Опрыскивание 0,2%-ным р-ром I вызывает уменьшение проксимальной доминантности (преобладание проксимального расположения) вдоль корня батата, сопровождающееся нормальным образованием побегов. Опрыскивание листьев бататов сорта Gold Rush 0,2%-ным р-ром I стимулирует образование побегов; 0,8%-ный р-р I значительно уменьшает образование побегов. Урожай корней при всех обработках не уменьшается. К. Бокарев

40795 П. Способ и средство уничтожения вредных грызунов. Штоль (Verfahren und Mittel zur Bekämpfung von schädlichen Nagetieren. Stoll Willy), J. R. Geigy A.-G. Швейц. пат. 319867, 30.04.57

Диоксиэтиламинами общей ф-лы  $\text{R}-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$  (I), где R — алкил, алкенил, алкоксиалкил, циклоалкил; арил и аралкил, содержащие заместители, не способные к образованию солей (галогид, алкил, алкокси- или арилоксигруппы), при добавлении к известным родентицидам [Tl<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (II), Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub> (III), морской лук (МЛ), α-нафтилтиомочевина (IV), Na-соль N-п-хлорфенилдиазоизотиомочевина, 2-хлор-4-диметиламино-6-метилпиримидин, 3-(α-фенил-β-ацетилэтил)-4-оксикумарин, 3-(α-(п-хлорфенил)-β-ацетилэтил)-4-оксикумарин (V), 2-дифенилацетилиндандион-1,3] привлекают грызунов к родентицидным приманкам благодаря своему вкусу и запаху. Примеры I (перечисляются R): CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, изо-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, изо-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, втор-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, n-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, n-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, n-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>, 2-этилгексил, n-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>, аллил, кротил, метилал, метоксигексил и этоксигексил, циклогексил, фенил (VI), o-, m- и п-толил, o- и п-хлорфенил; o-, m- и п-анизил (VII), n-трет-бутил-, n-фенил- и n-феноксифенил, α- и β-нафтил, бензил (VIII), n-метил-, 2,4-диметил-o-хлор-, m-хлор-, n-хлор-, 2,4-дихлор-, 3,4-дихлор-, n-метоксиг-, 2-метоксиг-3-хлор-, 3-хлор-4-метоксигбензил-, α-нафтилметил-, 5, 6, 7, 8-тетрагидро-β-нафтилметил-, бензилгидрид. Для получения родентицидного порошка 1 ч. V и 5 ч. известняка (IX), а также смесь 1 ч. VI, 1 ч. сурепного масла и 5 ч. IX размалывают по отдельности в шаровой мельнице, а потом вместе в колл. мельнице с добавлением 50 ч. талька (X) и 37 ч. VII; или р-ром 1 ч. V и 1 ч. VIII в 10 ч. ацетона пропитывают смесь 50 ч. X и 48 ч. IX, после испарения р-рителя добавляют еще 0,05 ч. красителя. Смесь 10 ч. сахара, 20 ч. X и 68 ч. рисового крахмала пропитывают р-ром 1 ч. V и 1 ч. VII в 30 ч. ацетона, р-ритель отгоняют в вакууме (желательно добавлять 0,05 ч. красного красителя) и получают концентрат для изготовления приманок; для приготовления твердой приманки 3 ч. концентрата добавляют к 97 ч. овсяной или маисовой крупы, 2,35 ч. три-Na-соли этилендииминотетрауксусной к-ты, 1,9 ч. Na<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 0,75 ч. Na соли V, 0,1 ч. метилового эфира n-оксигбензойной к-ты, 1 ч. VI, 20 ч. сахара и 0,01 ч. кислоты виолета растворяют в 74 ч. воды; для получения отравленного питья разводят 3 ч. полученного р-ра в 100 ч. воды; при добавлении к 77,5 ч. р-ра 20 ч. глицерина и 2,5 ч. вязкой карбоксиметилцеллюлозы получают родентицидную пасту; 97 ч. пшеницы или риса, пропитанных 3 ч. р-ра, разб. 7 ч. воды, применяют как твердую приманку. 20 ч. крахмала размешивают с 46 ч. воды и нагревают до 60°, добавляют 3 ч. III, растертого с 10 ч. глицерина, и 1 ч. VI, к полученной смеси добавляют 10 ч. воды и получают гомог. пасту. Готовую приманку получают, смешивая 1 ч. свежего размельченного МЛ с 1 ч. CaCO<sub>3</sub> или BaCO<sub>3</sub> и 1 ч. муки, и добавляя 0,5 ч. VIII и свиное сало. 2 ч. II растворяют в 10 ч. воды, добавляют 1 ч. VII и 0,05 ч. малахитового зеленого. Этим р-ром пропитывают 97 ч. пшеницы. 2 ч. IV, 1 ч. VI, 0,05 ч. красителя и 97 ч. пшеничной муки перемалывают в шаровой и колл. мельницах. Порошок применяют как приманку. И. Мильштейн

40796 П. Препарат с длительным инсектицидным действием и метод его приготовления (Produkt mit insektizider Dauerwirkung und Verfahren zu seiner Herstellung) [Säntis Verwaltungs- und Handelsanstalt] Швейц. пат. 307236, 14.01.56

Смеси  $\geq 2$  инсектицидов, имеющие более низкую т-ру плавления, чем исходные компоненты, не склонные к кристаллизации и обладающие пластич. свойствами, применяют в виде р-ров или дисперсий. Пр

меры. 1. Смесь 90—50% ДДТ и 10—50% ГХЦГ растворяют в углеводо, одах, галоидуглеводородах, алкиловых эфирах фталевой и адипиновой к-ты, эфирах жирных к-т, циклогексаноле, циклогексаноне (I), тетралине (II),  $\alpha$ -метилнафталине (III), жидких жирных спиртах, эфирах воска; к р-ру можно добавлять также животные, растительные и минер. масла и в-ва, препятствующие кристаллизации (перхлордифенил (IV)). 2. ДДТ и ГХЦГ, взятые в соотношении 1:0,1—1:1, сплавляют, к сплаву добавляют р-ритель и достаточное кол-во мягчителя (М) и готовят эмульсию (Э) типа масло: вода; примерный состав Э (в частях): ДДТ 2—10, ГХЦГ 0,2—10, I, III или IV 0,2—2, эмульгатор 1—6, II 10—30, вода 86,6—42, Э разбавляют, добавляют пигмент (мел, литопон, хромовый желтый), осадок отфильтровывают, сушат и применяют для приготовления масляных, лаковых, клеевых и других красок. Инсектицидный состав можно наносить на пигмент, применяя также шаровую мельницу. Перед внесением препарата в безводн. или маловодн. лаки, олифы, мебельные политуры и в воск для пола готовят гомог. смесь из действующего начала М и р-рителя. Состав Э (в ч.): ДДТ 90—50, ГХЦГ 10—50, М 10—100, р-ритель 150—300. При пропитке материалов, обладающих абсорбционной способностью (картон, бумага), добавляют также приманки для насекомых (напр., кантаридин для мух).

И. Мильштейн  
40797 П. Метод получения галоидированных производных бицикло-(2,2,1)-гептен-2- и бицикло-(2,2,1)-гептадиен-2,5-бис-оксикалиленов-5,6. Френш, Гёбель (Verfahren zur Herstellung von halogenierten Bicyclo-[2,2,1]-hepten-(2)- und Bicyclo-[2,2,1]-heptadien-(2,5)-bis-oxyalkylen-(5,6)-verbindungen. Frensch Heinz, Goebel Helmut) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brünig]. Пат. ФРГ 960989, 28.03.57

Галоидированные бицикло-2,2,1-гептен-2-(I) и бицикло-(2,2,1)-гептадиен-2,5-бис-оксикалилены-5,6 (II) получают конденсацией эфиров ненасыщ. двухатомных спиртов с гексахлорциклопентадиеном (III) при повышенной т-ре в присутствии органич. р-рителей с последующим гидролизом полученных аддуктов в кислой среде. 175 г диацетата бутен-2-диола-1,4 (IV) кипятят 30 час. с 245 г III и 300 мл ксилола (V) и получают аддукт (т. кип. 199—205°/3 мм, т. пл. 90—92°), при гидролизе которого в метиловом спирте с добавкой 5 мл конц. HCl (к-та) (12 час. нагревания) образуется гексахлорбицикло-(2,2,1)-гептен-2-бис-оксиметилен (VI) (т. пл. 201—202°, из петр. эф.). В отсутствие V конденсация продолжается 60 час. при 140—160°. 100 г диацетата гексин-(3)-диола-2,5, 100 г III и 100 г V кипятят 60 час., выделяют аддукт (т. кип. 180—190°/0,4 мм, т. пл. 93—95°), при гидролизе которого получают гексахлорбицикло-(2,2,1)-гептадиен-2,5-бис-оксиметилен-5,6 (т. пл. 202—203°). Аналогично конденсируют 100 г диацетата гексен-(3)-диола-2,5 со 136 г III в присутствии 200 г V и после гидролиза аддукта получают гексахлорбицикло-(2,2,1)-гептен-2-бис-оксиметилен-5,6 (т. пл. 150—152°). 204 г тетрахлорциклопентадиена и 190 г IV нагревают 30 час. при 130—150° и выделяют 166 г диацетата тетрахлорбицикло-(2,2,1)-гептен-2-бис-оксиметилен-5,6, т. кип. 186—188°/2,2 мм. Соответствующий свободный спирт имеет т. пл. 199—200°. Аналогично синтезируют гексахлорбицикло-(2,2,1)-гептадиен-2,5-бис-оксиметилен-5,6, т. пл. 155—156°, диацетат, т. кип. 170°/0,8 мм, 191—194°/2 мм, т. пл. 56°, а также пентахлорбицикло-(2,2,1)-гептен-2-бис-оксиметилен-5,6, т. пл. 203—204°, диацетат, т. кип. гидрофталевой, 1,2-нафталиндикарбоновой, янтарной 191—194°/2 мм. I и II могут служить промежуточными продуктами для получения мягчителей, фармацевтич. препаратов и пестицидов. В качестве пестицидов I и II

эффективны в особенности против тлей и переноспоры. Они нефитотоксичны, нетоксичны для пчел, не нарушают биоценоз и нетоксичны для теплокровных (LD<sub>50</sub> VI для белых крыс > 20 г/кг). Л. Вольфсон  
40798 П. Способ получения эфиров фосфорной и тиофосфорной кислот. Лоренц, Веглер (Verfahren zur Herstellung von Phosphorsäure- bzw. Thiophosphorsäureestern. Lorenz Walter, Wegler Richard) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 962608, 25.04.57

Синтез соединений общей ф-лы CORCONOP(=X)-

(OR<sup>1</sup>)OR<sup>2</sup> (где R — алкилен или арилен, R<sup>1</sup> и R<sup>2</sup> — алкил с 1—4 атомами С, X—О или S), обладающих малой токсичностью для теплокровных и одновременно высокотоксичных для насекомых, осуществляется р-цией циклич. оксимидов дикарбоновых к-т (I) с (RO)<sub>2</sub>POCl (II) и (RO)<sub>2</sub>PSCl (III) в присутствии карбонатов щел. металлов или третичных аминов, а также р-цией щел. солей I с II или III. К 25 г фталоксима (IV) в 250 мл ацетона и 50 мл диметилформамида (V) прибавляют 21 г K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и затем 25 г диметилхлортиофосфата (VI), после обесцвечивания реакционную массу выливают в воду, получают 22 г О,О-диметилфталоксимтиофосфата, т. пл. 122° (из CH<sub>3</sub>OH). Аналогично получены (в скобках указана т. пл. в °C) эфиры О,О-диэтилтифосфорной к-ты и оксимидов фталевой (108), тетрахлорфталевой (171), 1, 2, 3, 6-тетрагидрофталевой (48), гексагидрофталевой, 3,6-эндометилен-1,2,3,6-тетрагидрофталевой, 3,6-эндометиленгексагидрофталевой, 1,2-нафталиндикарбоновой, янтарной (55), оксима 1,4-эндоксоэтилен-1,2,3,4-тетрагидронафталин-2,3-дикарбоновой к-ты, а также этил-н-пропил-, этил-изо-пропил-, этил-н-бутилфталоксимтиофосфат, О,О-диэтилфталоксимфосфат (т. пл. 105—116°).

А. Грапов

40799 П. Способ получения S-β-меркаптоэтил-О,О-диалкилтиофосфатов. Шрадер (Verfahren zur Herstellung von S-β-Merkapto-äthyl-O,O-dialkylthiophosphorsäureestern. Schrader Gerhard) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 961083, 4.04.57

Соединения общей ф-лы XSCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SP(O)(OR)<sub>2</sub> (I), где X — алкил, арил или гетероцикл. остаток, получают взаимодействием в щел. среде BrCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SP(O)(OR)<sub>2</sub> [R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (II)] с алифатич., ароматич. или гетероцикл. меркаптанами, R C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SNa, полученному из 5 г Na и 30 г C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SH, в 250 мл эфира при 30° прибавляют 56 г II. После выдержки (2 час., 30—35°) из смеси выделяют 40 г C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SP(O)(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, т. кип. 82°/0,01 мм. К р-ру 23 г C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SH и 64 г 10%-ного р-ра NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> прибавляют 56 г II, после выдержки в течение 1 часа получено 41 г C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>SP(O)(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, т. кип. 137°/0,01 мм. Аналогично получают (указана т. кип. в град/мм): S-4-хлорфенил-, 160/0,2, S-4-метилфенил-, 148/0,1, S-3,4-дихлорфенил-, 171/0,2, Sβ-(ω-оксиметилмеркапто)-этил-О,О-диэтилтиолфосфаты, 140/0,01. К 32 г этилксантогената К в 250 мл ацетона прибавляют 56 г II при 45°, после выдержки в течение 1 часа реакционную смесь выливают в 400 мл воды и выделяют 48 г C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OC(S)SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SP(O)(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, т. кип. 140°/0,1 мм. 30 г (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NC(S)SNa в 300 мл ацетона обрабатывают 56 г II, выпавший NaBr отфильтровывают и получают 50 г (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NC(S)SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SP(O)(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. В р-р 33,5 г 2-меркаптобензотиазола в 125 мл ацетона и 64 г 10%-ного р-ра NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> вносят 56 г II в 75 мл ацетона, NaBr отфильтровывают, р-ритель отгоняют, остаток растворяют в HCl<sub>3</sub>, промывают водой и получают 52 г β-бензотиазол-2-меркаптоэтил-О,О-диэтилтиофосфата, т. кип. 190°/0,5 мм. Из 16 г β-аминоэтилмеркаптана, 0,2 моля NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> и 57 г II в 100 мл C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH синтезируют 35 г NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SP(O)(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. I обладают хорошим контактным инсекти-



цидным действием, а некоторые из них, кроме того, являются системными инсектицидами.

**40800 П.** Инсектицидные композиции эфиров тиофосфорной кислоты, стабилизированные органическими сульфатами и сульфонатами. Ведемейер, Дельфе (Insecticidal compositions of esters of thionophosphoric acid stabilized by organic sulfates of sulfonates. Wedemeyer Karlfried, Delfs Detlef) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. США 2770567, 13.11.56

Инсектицидные концентраты (К), тиофосфатов типа  $(RO)_2P(S)OR'$  (I) (где R — алкил, R' — нитрофенил или алкилмеркаптоалкил), теряющие при хранении активность вследствие превращения в тиоловую форму (ТЛФ), стабилизируют добавлением 0,5—10% диэтилсульфата (II), диметилсульфата (III), метилового эфира метансульфокислоты, метилового (IV), этилового или аллилового эфира (V) *n*-толуолсульфокислоты. В К, приготовленном из 40% I (R =  $C_2H_5$ , R' = *n*-нитрофенил), 49% полиэтиленгликолевого эфира бензилоксидифенила и 2% III после 42 дней хранения при 40° содержание ТЛФ увеличилось на 3,5%; в этих же условиях содержание ТЛФ в нестабилизированном К увеличилось на 17,8%. В аналогичных К с IV, II и V, соответственно, через 42, 24 и 22 дня при 40° содержание ТЛФ возросло на 10,6, 0,4 и 4,6%. 0,1%-ная водн. эмульсия, приготовленная из К I (R =  $C_2H_5$ , R' =  $C_2H_5SC_2H_4$ ), стабилизированного 2% III, и хранившаяся 68 дней при 40° в течение 30 мин., убивала 65% *Macrosiphum solanifolii*; аналогичная эмульсия, полученная из нестабилизированного К, убивала только 35% *M. solanifolii*. Г. Швиндлерман

**40801 П.** Способ получения инсектицидов. Шрадер (Verfahren zur Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln. Schrader Gerhard) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 964678, 29.05.57

$\beta$ -Оксиэтиламиды фосфорной, фосфоновой или тиофосфорной к-ты получают взаимодействием монохлорангидридов указанных к-т с моноэтаноламином (I) в присутствии в-в, связывающих к-ту (избыток I, триэтиламин или  $C_5H_5N$ ). Р-цию проводят в подходящем р-рителе. Оксиэтиламиды перегоняются в вакууме, плохо растворимы в воде, эффективны как инсектициды и мало токсичны для теплокровных. 392 г диэтилхлортиофосфата при перемешивании по каплям при 40—45° прибавляют к смеси 252 г I и 130 мл  $CH_3CN$ . По окончании добавления смесь перемешивают еще 30 мин. при 45°. Полученную соль растворяют в 400 мл воды, прибавляют 250 мл  $CHCl_3$ , органич. слой отделяют, промывают разб. HCl (к-та) и 5%-ным р-ром  $NaHCO_3$ , сушат  $Na_2SO_4$  и р-ритель отгоняют. Выход  $\beta$ -оксиэтиламида О,О-диэтилтиофосфорной к-ты (II) 395 г, т. кип. 102°/0,04 мм. Аналогично из 52 г диэтилхлорфосфата, 20 г I, 200 мм метилэтилкетона (III) и 45 г  $K_2CO_3$  получают 33 г  $\beta$ -оксиэтиламида О,О-диэтилфосфорной к-ты (IV), т. кип. 112°/0,01 мм, а из 30,4 г этилового эфира метилхлорфосфоновой к-ты (т. кип. 68°/10 мм), 12,2 г I, 150 мл III и 30 г  $K_2CO_3$  при 40° синтезируют 17 г  $\beta$ -оксиэтиламида О-этилметилфосфоновой к-ты, т. кип. 92°/0,01 мм. II токсичен для тли в конц-ии 0,02%, не токсичен для крыс в дозе 1 г/кг живого веса. IV токсичен для паутиного клещика в конц-ии 0,1%, токсичность для крыс 1 г/кг.

**40802 П.** Способ приготовления поясов для защиты деревьев и вещества, необходимые для их приготовления (Procédé de préparation de bandages pour la protection du bois et produits conformes à ceux obtenus) [Allgemeine Holzimprägnierung Dr. Wolman G. m. b. H.]. Франц. пат. 1116563, 9.05.56

4 ч. дисперсии (Д), состоящей из ~42% смешанного полимера винилацетата и хлористого винила (мож-

но применять также поливинилацетаты, простые поливиниловые эфиры, эфиры полиакриловой к-ты и другие линейные полимеры, не растворимые в воде), 8% дибутилфосфата (трикрезилфосфата или другого пластификатора) и ~50% воды смешивают с 1 ч. дисперсии, содержащей ~39% частично гидролизованного поливинилацетата (или других полимеров, растворимых в воде, напр., поливиниловый сп., карбоксиметилцеллюлоза и ее соли), ~19% пластификатора, не растворимого в воде, и ~42% воды. Из 100 г полученной смеси готовят защитную пасту перемешиванием с тестом, полученным растягиванием 600 г толко размолотой смеси бихроматов К и Na (1:1), арсената Na, NaF и динитрофенола с водой. Для приготовления инсектицидных поясов просмоленный картон смазывают Д и наносят слой защитной пасты. Сушат в камере с хорошей циркуляцией воздуха, пока поверхность не перестает быть клейкой. Затем картон скатывают в рулон защитным слоем внутрь. Деревья можно также смазывать пастой непосредственно.

**40803 П.** Паразитицидный состав с уменьшенным фитотоксическим действием и метод его приготовления. Стюарт (Parasiticide composition of reduced phytotoxicity and method. Stewart Doane) [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2745782, 15.05.56

Фитотоксичность р-ров низших алканоламиновых солей 2,4-динитро-6-циклогексилфенола (АДЦ) уменьшается при добавлении метилцеллюлозы (I). АДЦ готовят р-цией алканолamina с 2,4-динитро-6-циклогексилфенолом (II) в спирт. р-ре. Готовые р-ры для опрыскивания содержат от 7,5 г до нескольких кг АДЦ и  $\geq 7,5$  г I на 100 л р-ра. Можно добавлять смачиватели, диспергаторы и другие вспомогательные в-ва. Пример. 23,2 ч. II диспергируют в р-ре 13,4 ч. триэтанолamina в 29,2 ч.  $(CH_3)_2CHON$  и 34,2 ч. воды. Полученный р-р соли имеет т. замерз. от -6,67° до 0°. Этот конц. р-р перед употреблением разбавляют до желательной конц-ии. К дисперсии 15 г I (вязкость 15 *спуаз*) в 100 л воды прибавляют 0,25 л концентрата. Приготовленный р-р не имеет фитотоксич. действия, тогда как р-ры, не содержащие I, повреждают растения. Приготовлены соли II со следующими аминами (в скобках указаны т-ры плавления солей): триэтаноламином (90—92,5°), моноэтаноламином (150—151°), триизопропаноламином (112—114°), 2-амино-2-метил-1,3-пропандиолом (173—175°), 2-амино-2-метилпропанолом (140°; разл.), диэтаноламином (112—115°), диаминоизопропанолом (моносоль) (190—191°) и 2-амино-2-этил-1,3-пропандиолом (180—182°). Р-ры этих солей готовятся аналогичным способом. К. Бокарев

**40804 П.** Средство для борьбы с вредителями. Стюарт (Schädlingsbekämpfungsmittel. Stewart Doane) [The Dow Chemical Co.]. Пат. ФРГ 959419, 7.03.57

Для борьбы с клещами и листовой тлей применяют р-ры моно-, ди- и триэтаноламиновых солей 2,4-динитро-6-втор-бутилфенола (I — фенол), к которым добавлена метилцеллюлоза (II). Напр., 17,3 вес. ч. триэтанолamina смешивают с 22,7 вес. ч. I и 20 вес. ч. воды и этот р-р разбавляют 40 вес. ч. воды, получая концентрат, 1 л которого перед применением растворяют в 175 л воды, содержащей 42 г II (с вязкостью 15 *спуаз*). Добавляя к р-ру 18,7 вес. ч. смеси этанол-аминов в 30 вес. ч. *изо*- $C_3H_7ON$  23,4 вес. ч. I и затем 27,9 вес. ч. воды, получают концентрат с  $d_{20}^{20}$  1,040 (начало кристаллизации при -17°); 120—240 мл этого концентрата растворяют в 375 л воды, содержащей 28 г II (с вязкостью 15 *спуаз*). К смеси 27 кг *изо*- $C_3H_7ON$  и 8,5 кг диэтанолamina при перемешивании постепенно добавляют 18,5 кг I и затем 21 л воды; 120—475 мл этого концентрата растворяют в 375 л

воды, содержащей 28—112 г II (с вязкостью 400 сантипуаз). Все эти р-ры, содержащие II, отличаются от не содержащих II р-ров тех же в-в более сильным инсектицидным действием, а также тем, что не повреждают плодовых деревьев и фруктов.

Г. Швиндлерман  
40805 П. Инсектицид. Якоби, Луст, Скор, Цима (Insektenbekämpfungsmittel. Jacobi Ernst, Lust Siegmund, Schoor Albert van, Zima Otto) [Emanuel Merck, offene Handelsgesellschaft]. Пат. ФРГ 964818, 29.05.57

Крезилловые и ксилениловые эфиры N-метил- и N,N-диметилкарбаминоновых к-т общей ф-лы  $\text{CH}_3(\text{R})-\text{NCOOAr}$ , где R—H или  $\text{CH}_3$ , Ar— $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$  или  $(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$ , обладающие инсектицидными свойствами, получают конденсацией крезолов или ксиленолов с 1 молем  $\text{SOCl}_2$  в присутствии 1 моля щелочи и последующим взаимодействием образовавшегося в-ва с эквивалентным кол-вом метиламина или диметиламина (или их соли + щелочь). Эти эфиры можно получить также р-цией 1 моля хлорангидрида метил- или диметилкарбаминовой к-ты с 1 молем крезолов или ксиленолов в  $\text{C}_6\text{H}_6$  в присутствии эквивалентного кол-ва щелочи или взаимодействием 1 моля метилизоцианата с 1 молем замещ. фенола. Эфир диметилкарбаминовой к-ты можно приготовить расщеплением четвертичной соли, полученной из арильного эфира хлоруглеродной к-ты и триметиламина. В качестве инсектицидов предлагаются эфиры N,N-диметилкарбаминовой к-ты (указаны т. кип. в град/мм): о-крезилловый (I), 135—137/12, м-крезилловый, 138/12, п-крезилловый, т. пл. 52—53°, крезилловый (смесь), 140—156/12, 3,4-ксилениловый, т. пл. 46—47°, 3,5-ксилениловый, т. пл. 43—45°, 2,5-ксилениловый, 142/12 и эфиры N-метилкарбаминовой к-ты (указаны т. пл. в °C): о-крезилловый (II), 102—103, м-крезилловый (III), 77—78, п-крезилловый, 97, крезилловый (смесь) (IV), 38—48, 3,4-ксилениловый, 81—82, 3,5-ксилениловый, 102—103, 2,5-ксилениловый, 74—76. Инсектициды отличаются быстрым действием. Их можно применять в виде водн. эмульсий, дустов или аэрозолей. I—IV в дозе 0,15 мг/см<sup>2</sup> уничтожают 100% комнатных мух, в дозе 0,015 мг/см<sup>2</sup> I уничтожает 70% мух, а II—IV—100% мух, в дозе 0,0015 мг/см<sup>2</sup> I уничтожает 20% мух, I—IV—неактивны, γ-ГХЦГ в этой дозе убивает 80% мух. Патентуемые эфиры усиливают инсектицидное действие γ-ГХЦГ на различных насекомых. Напр., 0,3 мг/см<sup>2</sup> γ-ГХЦГ в течение 1 часа убивает 35% мух, через 2 часа — 85%. Смесь 0,23 мг/см<sup>2</sup> γ-ГХЦГ + 0,075 мг/см<sup>2</sup> I в течение 1 часа уничтожает 65% мух, через 2 часа — 100%.

К. Бокарев  
40806 П. Новые гетероциклические тиоцианаты, их промежуточные продукты и способы получения их (Nouveaux thiocyanates hétérocycliques, produits intermédiaires et procédés de fabrication) [L'Air Liquide (Soc. An. pour l'Etude et l'Exploitation des Procédés Georges Claude). Франц. пат. 1122348, 5.09.56]

Применяемые в качестве инсектицидов 2-тиоцианометил-(I) и 2-тиоцианопропилтетрагидрофураны (II) и 2-(III) и 3-тиоцианометилтетрагидропираны (IV) получают нагреванием соответствующих галогенидов, предпочтительно бромидов, с неорганич. тиоцианатом, напр.  $\text{NH}_4\text{SCN}$ , в среде водн. спирта или диоксана. 2-(V) и 3-бромметилтетрагидропираны (VI) получают действием  $\text{PBr}_3$  на 2-(VII) и 3-оксиметилтетрагидропираны, причем  $\text{PBr}_3$  можно получать в самой реакционной среде действием  $\text{Br}_2$  на р-р Р в оксиметилтетрагидропиране. К р-ру 52 г  $\text{NH}_4\text{SCN}$  в 100 мл 95%-ного спирта добавляют при энергичном перемешивании р-р 110 г тетрагидрофурурибромид (VIII) в 50 мл 95%-ного спирта, смесь кипятят с обратным холодильником ~ 20 час., выливают в воду, экстрагируют эфиром и после перегонки под вакуумом полу-

чают 8 г VIII, т. кип. 72—78°/22 мм, 58 г I, т. кип. 122—125°/18 мм и 11 г темного остатка. После 2-й перегонки I имеет т. кип. 121—122°/17 мм,  $d_4^{19,5}$  1,1710,  $n_D^{20}$  1,5055. При повторной перегонке образца I 3-месячной давности, т-ра кипения его повышается на несколько градусов, по-видимому, вследствие частичной его изомеризации. Аналогично получают II, т. кип. 118—119°/4 мм,  $d_4^{20,5}$  1,0929,  $n_D^{15,5}$  1,4982, III, т. кип. 104°/4 мм,  $d_4^{21}$  1,1303,  $n_D^{21}$  1,550 и IV, т. кип. 109°/2 мм,  $d_4^{21,5}$  1,144,  $n_D^{22}$  1,5097. Смесь 37,3 г  $\text{PBr}_3$ , 100 мл сухого  $\text{C}_6\text{H}_6$  и 6 г  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  охлаждают (т-ра < 0°), добавляют по каплям через воронку для  $\text{Br}_2$  при энергичном перемешивании 48 г VII и 2,5 г  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ , перемешивают еще 1 час, оставляют до утра, отжимают твердый продукт, промывают его  $\text{C}_6\text{H}_6$  и из фильтрата получают 39 г бесцветной жидкости с т. кип. 35—39°/0,2—0,55 мм. После 2 перегонки полученный V обладает т. кип. 40°/0,5 мм,  $d_4^{19}$  1,489,  $n_D^{19}$  1,3816. Аналогично получают VI, т. кип. 58—60°/4 мм, 39—42°/0,25—0,3 мм,  $d_4^{21}$  1,432,  $n_D^{21}$  1,4965. V и VI обладают весьма мобильными атомами Br.

Я. Кантор  
40807 П. Аминометилоксазолидины. Кроксэлл, Меламед (Aminomethyloxazolidines. Croxall Willard J., Melamed Sidney) [Rohm & Haas Co.]. Пат. США 2715631, 16.08.55 [Chem. Abstr., 1956, 50, № 12, 8742 (англ.)]

Аминометилоксазолидины общей ф-лы  $\text{O} \cdot \text{CHNR}' \cdot \text{NRCH}_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{NHR}$  (I), применяемые в качестве пестицидов, пластификаторов и промежуточных продуктов при получении анионообменных смол и детергентов при получении анионообменных смол и детергентов, получают конденсацией эквимолькулярных кол-в  $(\text{RNHCH}_2)_2\text{CHOH}$  (II) и альдегида, предпочтительно в присутствии р-рителя, образующего азеотроп с выделяющейся водой; II синтезируют обработкой  $\geq 2$  молей  $\text{RNH}_2$  1 молем эпихлоргидрина (III). Напр., 185 ч. III прибавляют к 620 ч.  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  и 1000 ч. воды при 45—50°, добавляют  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  (газ) (для р-ции с избытком III), смесь кипятят 16 час., упаривают при нагревании при 30 мм, освобождают от  $\text{Cl}^-$  пропусканием через сильно основную анионообменную смолу (содержащую группу гидроокиси четвертичного аммония), и р-р перегоняют. Получают II ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ), т. кип. 80—90°/0,11 мм,  $n_D^{20}$  1,4644, и  $[\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2]_2\text{NCH}_3$ , т. кип. 140—158°/0,2 мм,  $n_D^{20}$  1,4852. 21 ч. 37%-ного р-ра  $\text{CH}_2\text{O}$  медленно при перемешивании добавляют к 30 ч. II ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ) и 160 ч.  $\text{C}_6\text{H}_6$ , смесь кипятят до прекращения отделения  $\text{H}_2\text{O}$ , фракционируют и получают I ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}' = \text{H}$ ), т. кип. 90—95°/0,6 мм,  $n_D^{20}$  1,4779. Аналогично получают (указаны R, т. пл. в °C, т. кип./мм в °C,  $n_D^{20}$  II и в скобках R', выход в %, т. кип./мм в °C и  $n_D^{20}$  соответствующих I) циклогексил, 75—77, —, — (H, 73, 160—173/0,2, —); 3-пентил, —, —, —;  $(\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$  —, 120/1, —); трет-октил, —, 130—135/0,3, —, (H (IV), 58, 152—157/0,1, 1,4753). Для следующих II (и I) сообщаются лишь частичные данные. 3,5,5-триметилгексил, т. кип. 176—180°/1 мм,  $n_D^{20}$  1,4629 (H (V), выход 90%;  $(\text{CH}_3)_2\text{CCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$  (VI);  $n\text{-ClC}_6\text{H}_4$ , т. кип. 165—197°/1 мм); гексадецил, т. кип. 180—210°/0,02—0,03 мм (бутенил); октадецил, т. кип. 200—210°/0,02; октадецил, т. кип. 200—215°/0,02—0,025 (H); бутил (H, т. кип. 120—130°/0,1 мм);  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ , т. кип. 130—135°/0,1 мм); алкил ( $\text{C}_{12}$ — $\text{C}_{15}$ ) (H) (VII); бензил (H, выход 78%, т. кип. 145—155°/0,1 мм; фурил). IV, V, VI и VII полностью подавляют споры *Macrosporium sarcinaeforme* в конц-ях: 0,005, 0,00005, 0,00005, 0,001 соответственно. IV в разведении 1:400 на 99% подавляет тлей и красного клещика. 1%-ный р-р этих соединений на 70—75% убивает личинки *Epilachna corrupta*. Б. Д.

40808 П. Способ получения ртутьсодержащих производных 2,5-димерканто-1,3,4-тиадиазола. Кши-



калла, Полеман, Флиг (Verfahren zur Herstellung von quecksilberhaltigen Derivaten des 2,5-Dimercapto-1,3,4-thiadiazols. Krzikalla Hans, Pohle mann Heinz, Flieg Oskar [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.], Пат. ФРГ 951869, 8.11.56)

2,5-димеркапто-1,3,4-тиадиазол (I); (тиадиазол-ТД; меркапто-М), реагируя в нейтр. или слабощел. среде с ртутноорганич. соединениями типа  $RHgX$  или  $XHgR'YR''HgX$  (где R — алкил, циклоалкил, арил, алкоксиарил, алкоксиалкил, арилоксиалкил, R' и R'' — алкилы, Y—O или S, X — галогид, OH или органич. радикал) дает Hg-производные, в которых 1 или 2 меркаптогруппы замещены одинаковыми или различными заместителями. Р-цию ведут в воде или спирте. Так, 154,8 г  $C_2H_5HgBr$  (II), 100 г триэтанолamina (III), 50 г  $CH_3COONH_4$  и 2,5 л воды перемешивают 30 мин.; затем постепенно добавляют 82,5 г I и 22 г NaOH в 500 мл воды и после 12 час. перемешивания получают в осадке 2-этилмеркур-М-5-М-1,3,4-ТД; выход 162 г, т. пл. 208—210° (из диметилформамида). Аналогично, взяв вместо II 132,5 г  $C_2H_5HgCl$  и вместо I — 100 г Na-соли 2-метил-М-5-М-1,3,4-ТД, получают 2-метил-М-5-этилмеркур-М-1,3,4-ТД; выход 144 г, т. пл. 68—70°. Из 61,9 г II, 40 г III, 20 г  $CH_3COONH_4$ , 1,5 л воды, 15 г, 1,8 г NaOH в 100 мл воды получают 2,5-бис-(этилмеркур-М)-1,3,4-ТД. Аналогично из 26,5 г  $C_2H_5HgCl$  и 26,4 г 2-бензил-М-5-М-1,3,4-ТД получен 2-бензил-М-5-этилмеркур-М-1,3,4-ТД; выход 38 г. К 30,9 г II в 500 мл  $C_2H_5OH$  при 40—50° постепенно добавляют 20 г 2-этил-М-5-М-1,3,4-ТД и 5,9 г  $CH_3ONa$  и при 50—60° перемешивают 3 часа и охлаждают, получая 2-этил-М-5-этилмеркур-М-1,3,4-ТД; выход 31 г, т. пл. 114—115°. 63,6 г  $CH_3OCH_2CH_2HgOCOSCH_3$  (IV), 30 г III и 20 г  $CH_3COONH_4$  растворяют в воде и добавляют 33 г I и 8,8 г NaOH в 200 мл воды; после 10 час. перемешивания в осадке получают 2-метоксиэтилмеркур-М-5-М-1,3,4-ТД; выход 67 г, т. пл. 131° (с разложением; из диметилформамида). Взяв вдвое меньше IV, получают 2,5 бис-(метоксиэтилмеркур-М)-1,3,4-ТД (V); т. пл. 75—76° (из  $C_2H_5OH$ ). Аналогично получают: 2-фенилмеркур-М-5-М-1,3,4-ТД, т. пл. 210° (с разл.); 2-фенилмеркур-М-5-метил-М-1,3,4-ТД, т. пл. 130°; 2-фенилмеркур-М-5-этил-М-1,3,4-ТД, т. пл. 85°; β,β'-бис-(2-меркур-М-5-М-1,3,4-тиадиазолил)-диэтиловый эфир, т. пл. 170° (с разл.); 2-метоксиэтилмеркур-М-5-метил-М-1,3,4-ТД, масло. К р-ру 31,8 г IV в 200 г  $C_2H_5OH$  постепенно добавляют при перемешивании 20,8 г 2-карбоксиметил-М-5-М-1,3,4-ТД и 10,8 г  $CH_3ONa$  в 180 г  $C_2H_5OH$ , перемешивают 24 часа и в осадке (промытом сп.) получают растворимую в воде Na-соль 2-карбоксиметил-М-5-метоксиэтилмеркур-М-1,3,4-ТД. Аналогично из 33,6 г  $C_6H_5HgOCOSCH_3$  получено 38 г Na-соли 2-карбоксиметил-М-5-фенилмеркур-М-1,3,4-ТД. 63,6 г IV растворяют в 900 мл воды и с помощью р-ра  $Na_2CO_3$  устанавливают pH-7; затем добавляют нейтрализованный NaOH р-р 16,5 г I в 200 мл воды и с помощью 10%-ного р-ра NaOH снова устанавливают pH-7; после 5 час. перемешивания в осадке получают V; выход 40 г. Ртутные производные I применяют в качестве фунгицидов для опрыскивания растений и протравливания семян и в качестве промежуточных продуктов для получения фармацевтич. препаратов.

Г. Швиндлерман

40809 П. Фунгицидные фталаты металлов. Шнейд, Резник, Пиццарелло (Fungicidal metal salts of phthalic acid. Schneid Alfred F., Resnick Paul, Pizzarello Roy A.) [Interchemical Corp.], Пат. США 2769731, 6.11.56

В качестве фунгицидов для защиты хлопчатобумажных тканей и других материалов от ржавчины и мучнистой росы применяют клешневидные соли фталевой и хлорфталевых к-т общей ф-лы  $Cl_xC_6H_4-x$

$(COO)_2 = M(Y)C_nH_{2n+1}NH_2$  (I), где  $x = 0,1, 2$  или 4;  $M = Cu$  или  $Zn$ ;  $Y = H_2O$  или  $C_nH_{2n+1}NH_2$ ;  $n \geq 8$ . Для получения I сначала осаждают соответствующие фталаты Cu или Zn в виде дигидратов (Д) (которые являются сильными фунгицидами, но их применение ограничено из-за нерастворимости в органич. р-рителях); Д затем конденсируют с амином при 150°. Так, 740 г фталевого ангидрида при 90° растворяют в 10 л воды, добавляют 1250 г  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ , перемешивают 30 мин. и затем прибавляют 5510 г 10%-ного р-ра  $Na_2CO_3$ . После 2 час. нагревания (90°) охлаждают до  $\approx 20^\circ$  и, отсосав осадок, промывают его холодной водой до полного удаления ионов  $SO_4^{2-}$  и сушат 80°, получая Д фталата Cu (II); выход 870 г. Из 235 г 3,4- или 4,5-дихлорфталевой к-ты, 140 г  $ZnCl_2$  в 2,5 л воды при 90° (1 час) осаждают Д дихлорфталата Zn (III), который отмывают от  $Cl^-$  и сушат при 80°. Из 286 г тетрахлорфталевого ангидрида и 80 г NaOH в 3 л воды при 90° получают динариевую соль тетрахлорфталевой к-ты, из которой стехиометрич. кол-вом разб.  $H_2SO_4$  выделяют свободную к-ту; добавляют 255 г  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ , перемешивают 1 час при 90°, нейтрализуют 150 г  $CH_3COONa$ , осадок отмывают от ионов  $SO_4^{2-}$  и сушат при 60°, получая Д тетрахлорфталата Cu (IV). Д конденсируют с избытком алкиламина (напр., 263 г II и 536 г октадециламина (V); 383 г IV и 540 г смеси алкиламинов с  $C_{16}-C_{18}$ ), нагревая смесь при 150° до тех пор, пока на каждый моль Д не отгонится 18 или 36 г воды; затем смесь охлаждают до 100° и добавляют р-ритель (тетрахлор-, трихлорэтилен), получая  $\sim 50\%$ -ный концентрат, который перед применением разбавляют ксилолом, нефтяным дистиллятом с т. кип. 161—198°,  $d$  0,794 (варсол), или ароматич. нефтяным дистиллятом с т. кип. 160—172°,  $d$  0,870 (сольвессо-100). Иногда конденсацию ведут в присутствии р-рителя (напр., 350 г III и 540 г V конденсируют в присутствии 1000 мл сольвессо-100). При получении производных дихлорфталевой к-ты используют только ее 3,4- и 4,5-изомеры; 3,6-изомер мешает осаждению Cu и Zn-дихлорфталатов и его предварительно отделяют по Виллигеру (Villiger, Ber., 1909, 42, 3529).

Г. Швиндлерман

40810 П. Фунгицидные составы, содержащие эфиры N-нафтилгаллоидмалеаминовых кислот, и методы их применения. Лиджett, Вулф, Клоссон (Fungicidal compositions comprising esters of N-naphthyl halo-maleamic acids and methods of applying. Liggett Waldo B., Wolf Calvin N., Closson Rex D.) [Ethyl Corp.], Пат. США 2749269, 5.06.56

Действующим началом фунгицидных составов являются п-ва общей ф-лы  $ROOC(X)=C(Y)ONHC_{10}H_7$  (I), где  $C_{10}H_7$  — α- или β-нафтил, R—H или алкил, X и Y—H или галогид; хотя бы один из них должен быть галогидом. К 50 г хлормалеинового ангидрида в 150 г  $C_6H_6$  при перемешивании добавляют 54 г α-нафтиламина в 132 г  $C_6H_6$ ; осадок (промытый  $C_6H_6$  и высушенный на воздухе) — N-(α-нафтил)-хлормалеаминовая к-та (II); выход 100%, т. пл. 142—143°. Добавляя 8 г NaOH к суспензии 48,2 г II в 250 мл воды, получают Na-соль II; затем при 0—5° р-ром 34 г  $AgNO_3$  в 150 мл воды осаждают Ag-соль II, промывают ее водой, спиртом и сушат на воздухе. Ag-соль суспендируют в 250 мл безводн. эфира и при сильном перемешивании в течение 15 мин. добавляют 14,2 г  $CH_3I$ ; после 2 час. перемешивания отделяют осадок  $AgI$ , а эфирный р-р промывают разб.  $NaHCO_3$  водой, сушат над  $CaSO_4$ , и, отогнав в вакууме р-ритель, получают метиловый эфир II (III); выход 78,5%, т. пл. 83—85°. Аналогично получен н-бутиловый эфир II (IV); выход 40,3%, т. пл. 31—35°. Для пропитки текстильных изделий и кожи, а также для нанесения кистью на деревянные и бетонные поверхности I применяют в виде

р-ров в углеводородах, хлоруглеводородах, сложных эфирах, спиртах, кетонах, карбитах и целлолесах; готовят, напр. 2%-ный р-р II, III, додецилового эфира N-( $\alpha$ -нафтил)-дихлормалеаминовой к-ты (V; VI — к-та), нонилового эфира VI или изопропилового эфира N-( $\alpha$ -нафтил)-броммалеаминовой к-ты (VII — к-та) в циклогексаноне и перед применением разбавляют его керосином до 0,005%. Применяют также 0,0001—1%-ные дусты I с различными наполнителями, в частности дусты, приготовленные из *n*-бутилового эфира N-( $\beta$ -нафтил)-броммалеаминовой к-ты (VIII — к-та), N-( $\alpha$ -нафтил)-дихлормалеаминовой к-ты (IX), метилового эфира VI, V, децилового эфира VII с фуллеровой землей. Из 1%-ного р-ра гексилового эфира N-( $\beta$ -нафтил)-хлормалеаминовой к-ты (X — к-та), VII, III, додецилового эфира X и *втор*-бутилового эфира IX в керосине (в сольвент-нафте, трихлорэтилене) готовят 0,001%-ные эмульсии I, смешивая р-р с водой, содержащей ~10 мг/л поверхностноактивного в-ва (ПВ) типа полиэтиленгликолевого эфира алкилфенола (трион X-100). Рекомендовано применять I в виде водн. суспензий, диспергий II, IV, V, этилового эфира II, октилового эфира IX или метиловых эфиров II, VIII или X в воде, содержащей 1 г/л ПВ неионного типа (туин 80). Суспензии готовят также из смачивающихся порошков, получаемых путем размала 100 вес. ч. II, VI, VIII, этилового эфира VII, *n*-амилового эфира VI или октилового эфира IX с 1000 вес. ч. наполнителя (глина, тальк и т. п.) и 0,1 вес. ч. алкиларилсульфоната (накконал). I применяют в конц-ях 0,00001—1%; миним. конц-ия, задерживающая прорастание 50% спор *Alternaria oleracea* для III и IV 0,00001—0,0001%, для II 0,0001—0,001%; по отношению к *Sclerotinia fructicola* миним. конц-ия этих в-в 0,0001—0,001%.

Г. Швиндлерман

40811 П. Замещенные бензоаты. Блэр (Substituted benzoates. Blair Etcyl H.) [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2759963, 21.08.56

Замещенные цианэтилбензоаты общей ф-лы  $X_nC_6H_{5-n}COOCH(CN)Y$  (I) (где X — галоид или  $NO_2$ , Y —  $CH_2Cl$  (а),  $CHCl_2$  (б),  $CCl_3$  (в) или  $CBR_3$  (г),  $n = 1, 2, 3$ ) применяют в качестве бактерицидов и фунгицидов и весьма эффективны против *Staphylococcus aureus* и *Alternaria solani*. I получают конденсацией эквимолярных кол-в циангидрина (II), галоацетальдегида и галоид- или нитробензоилхлорида (соответственно при 100—210° и 150—210°) с выделением HCl. Этот синтез зачастую удобнее вести, получая II в ходе р-ции из соответствующего галоацетальдегида и NaCN; в этом случае ведут р-цию при т-ре от —25 до +15°, и конденсация идет с выделением NaCl. Напр., к 1 молю хлоральгидрата (II) в 800 мл  $CHCl_3$  в течение 15 мин. при т-ре —10° добавляют 1 моль *n*-хлорбензоилхлорида (III); затем в течение 1 часа при т-ре от —10 до —20° добавляют 1,12 моля NaCN в 55 мл воды и перемешивают 1 час при т-ре ниже 0°. После нагрева смеси до 20° и отделения органич. слоя промывают его 5%-ным р-ром  $Na_2CO_3$  водой и выпаривают р-ритель, получая Ib ( $X_n = n-Cl$ ), т. пл. 100—101° (из сп.). По той же прописи (в скобках даны кол-ва реагентов и условия, отличающиеся от указанных) получают: из бромала и III—Ig ( $X_n = n-Cl$ ), т. пл. 137—138° (из  $CH_3OH$  и затем из петр. эф.) (400 мл  $CHCl_3$ , 1 моль NaCN); из дихлорацетальдегида и III—Iб ( $X_n = n-Cl$ ), т. пл. 107—108° (из  $CH_3OH$ ) (1 моль NaCN); из хлорала и 2,4-дихлорбензоилхлорида (IV) — Ib ( $X_n = 2,4-Cl_2$ ), т. пл. 79—80° (из  $CH_3OH$ ) (1 л  $CHCl_3$ , 1,2 моля IV, р-ритель удаляют в вакууме). Из II и 3-бромбензоилхлорида получен Ib ( $X_n = m-Br$ ). К 0,5 моля II и 0,5 моля NaCN в 75 мл воды в течение 3 час. при 0—5° добавляют 0,5 моля III и при этой же т-ре перемешивают 3 часа; затем

смесь оставляют на 16 час. при 5° и отделяют выпавший Ib ( $X_n = n-Cl$ ). Смесь 0,1 моля II хлорала и 0,1 моля *n*-нитробензоилхлорида (V) нагревают до полного выделения HCl (2 часа), охлаждают до ~20°, растворяют в  $CHCl_3$ , промывают при 60° разб. р-ром  $Na_2CO_3$  водой и отгоняют р-ритель в вакууме, получая Ib ( $X_n = NO_2$ ), т. пл. 99—100° (из сп. или *изо*- $C_3H_7OH$ ). Это же соединение получают, добавляя в течение 30 мин. 0,25 моля NaCN в 100 мл воды к р-ру 0,25 моля II и 0,25 моля V в 1 л эфира; после перемешивания (1 час при 10°) отделяют эфирный слой, промывают его водой и выпаривают р-ритель. Смесь 0,1 моля III и 0,1 моля II хлорацетальдегида нагревают 5 час. при 134—136° до полного выделения HCl; охлажд. смесь промывают водой и разб. р-ром  $Na_2CO_3$  сушат безводн.  $CaSO_4$ , отгоняют в вакууме р-ритель, получая Ia ( $X_n = n-Cl$ ), т. пл. 59—60° (из *изо*- $C_3H_7OH$ ).

Г. Швиндлерман

40812 П. Оксикиноляты металлов и методы их приготовления. Фат, Лейтнер (Metal quinolinolates and methods of making the same. Fath Joseph, Leitner George J.) [Nuodex Products Co., Inc.]. Пат. США 2745832, 15.05.56

Фунгицидные и фунгистатич. препараты, растворимые в органич. р-рителях, содержат 5—20% 8-оксикинолята металла и четвертичные  $NH_4$ -соли нерастворимых в воде карбоновых к-т, ф-лы:  $R_1, R_2(CH_2)(CH_2)NOOCR$ , где  $NOOCR$  — анион нерастворимой в воде к-ты (2-этилгексановая, нафтенная, олеиновая, стеариновая, лауриновая, миристиновая, пальмитиновая к-ты, жирные к-ты из льняного масла, смесь смоляных и жирных к-т и т. д.);  $R_1$  — алкил, алкиларил, алкенил (метил, этил, октил, додецил, цетил, бензил, стеарил, олеил);  $R_2$  — алкил, алкиларил, алкиларилоксиалкоксиалкил, оксиалкил, карбоксиалкил, замещ. алкиларил (метил, этил, бутил, додецил, олеил, цетил, бензил, дихлорбензил, диметилбензил, этилбензил, оксиэтил, карбоксиэтил, диизобутилфеноксиэтоксизтил, диизобутилкрезоксиэтоксизтил, диизобутилтолилметил). Предлагаемые составы получают взаимодействием 8-оксикинолята Na с четвертичной аммониевой солью, с последующей р-цией полученной четвертичной соли 8-оксикинолина с солью органич. к-ты, ф-лы:  $(RCOO)_nMe$ , где Me — металл с валентностью  $n$  (Cu, Pb, Zn, Cr, Mn, Ca, Co, Ni, Mg, Hg и т. д.). Примерами исходных галоидных солей четвертичных аммониевых оснований являются: хлористые додецилдиметил-(I), цетилдиметил-, триметил-, диизобутилфеноксиэтоксизтилдиметил-, диизобутилкрезоксиэтоксизтилдиметил-, додецилдиметил-3,4-дихлор-, додецилдиметилдиметил-, додецилдиметилэтилбензиламмоний, цетилдиметилэтил-, додецилтриметил-, миристилтриметил-, стеарилтриметил-, додецилдиметилоксиэтил-, бромистые дидодецилдиметил-, цетилтриметил-, олеилдиметилэтил-, и диизобутилтолилметилтриметиламмоний. Примеры солей органич. к-ты: нафтенаты Cu (II), Zn, Hg, Mn, Pb, Mg, Bi, октоаты Zn, Cr, олеаты Cu, Hg, Cu, Ni, лаураты Ca, Cr, мирилаты Mg, Cd, 2-этилгексоаты Pb, Co, Mn, пальмитат Cu, Cu- и Co-соли жирных к-т из льняного масла, Zn- и Pb-соли смеси соляных и жирных к-т, и т. д. Патентуемые препараты получают в органич. р-рителях, что позволяет отфильтровывать выделившийся NaCl или NaBr. К полученным р-рам можно прибавлять эмульгаторы или пластификаторы. Пример. Смесь 145 г 8-оксикинолина (III), 354 г 96%-ного I и 500 г кислоты нагревают при перемешивании до 100°, прибавляют тонкой струей р-р 40 г NaOH в 40 мл воды, вновь нагревают до т-ры кипения и воду отгоняют азеотропически. По окончании отгонки воды смесь охлаждают до 80°, фильтруют, фильтрат разбавляют ксилолом до веса 1000 г. К 1000 г полученного р-ра прибавляют 39,8 г р-ра II в углеводо-



роде, содержащего 8% Си. Смесь перемешивают при 50° и прибавляют кислоту до общего веса 176 г. Состав содержит 10% Си-соли III. Аналогичным способом готовят другие препараты. Составы применяют для пропитки целлюлозы текстиля, древесины, лаков и т. п. Составы, содержащие продукт р-ции 2-этилгексоата додецилдиметилбензиламмония (IV) с Си-солью III и продукт р-ции IV с Zn-солью III, в дозах 0,1—2% эффективны против *Aspergillus niger*, *Chaetomium globosum* и других микроорганизмов. К. Бокарев

#### 40813 П. Способ получения производных пиридина.

**Профт** (Verfahren zur Herstellung von Pyridinabkömmlingen. Profft Elmar). Пат. ГДР 13276, 31.05.57

2-Винилпиридин (I) конденсируют при нагревании с фенолом, тиофенолом, тиоэфирами арилкетоней и их гомологами, в присутствии щел. катализаторов (четвертичных аммониевых оснований или Na) или без них и получают соединения, обладающие фунгицидными свойствами. Смесь 275 г  $C_6H_5SH$ , 393 г I и 5 мл 65%-ного р-ра  $C_6H_5CH_2N(CH_3)_3OH$  нагревают 4 часа при 100° и перегонкой смеси выделяют 460 г β-(пиридил-2)-этилтиофенилового эфира с т. кип. 170—180°/12 мм. Аналогично из 310 г  $o$ - $CH_3C_6H_4SH$  получают 533 г β-(пиридил-2)-этилтио- $o$ -крезильного эфира с т. кип. 181—185°/12 мм. Смесь 150 г 4-ацето-1-изопропил-тио-2-метилфенилового эфира, 38 г I и 2,3 г Na нагревают 3 часа при 150° и выделяют 76 г 1-изопропил-тио-2-метилфенил-γ-(пиридил-2')-пропилкетона. Аналогично из 2-ацето-1-пропил-тио-4-метилфенилового эфира и I получают 1-пропил-тио-4-метилфенил-γ-(пиридил-2')-пропилкетон, т. кип. 220—223°/1,2 мм, т. пл. 47°, выход 44%. Аналогично из 360 г  $n$ -крезола, 525 г I и 15 г Na синтезируют β-(пиридил-2)-этил- $n$ -крезильный эфир, выход 51,7 г, т. кип. 175—176°/12 мм. Полученные соединения тормозят рост *Aspergillus niger* при концентрации ~0,05—0,1%; некоторые из них обладают инсектицидным действием.

Я. Данишевский

#### 40814 П. Гербицидные составы. Йовэлл, Мак-Кей (Herbicide composition. Yowell Howard L., McKay F.). [Eso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2754188, 10.07.56

Для борьбы с сорняками применяют дусты, р-ры в нефтяных маслах и водн. эмульсии эфиров 2,4-Д или 2,4,5-Т с первичными алифатич. спиртами, имеющими разветвленную цепь из 7—16 атомов С. В частности, этерифицирует смесь изооктиловых спиртов (25% 4,5-30% 3,5-, 20% 3,4-диметилгексанола, 25% метилгептанолов и триметилпентанолов), получающую оксисинтезом, исходным сырьем для которого служит гептеновая фракция, полученная при кислотной полимеризации пропилена (желательно вместе с бутиленами).  $C_9$ - и  $C_{12}$ -фракции полипропилена в свою очередь, служат для получения  $C_{10}$ - и  $C_{13}$ -спиртов и соответствующих эфиров 2,4-Д и 2,4,5-Т. 65 г  $C_8$ -спиртов этерифицируют 110,5 г 2,4-Д в 100 мл толуола, затем толуол отгоняют в вакууме, остаток 2,4-Д нейтрализуют водн. р-ром  $Na_2CO_3$  и продукт экстрагируют эфиром, получено 125 г (75,5%) смеси изооктиловых эфиров 2,4-Д,  $d$  1,12. Аналогично из 79 г  $C_{10}$ -спирта получено 143 г  $C_{10}$ -эфира 2,4-Д,  $d$  1,12; из 93 г  $C_{11}$ -спирта получено 144 г  $C_{11}$ -эфира,  $d$  1,10; из 100 г  $C_{13}$ -спирта — 150 г 95%-ного  $C_{13}$ -эфира,  $d$  1,0. При перегонке полученного оксисинтезом  $C_8$ -спирта кубовой остаток (КО) (15—30% к весу сырого спирта) содержит смесь  $C_{15}$ — $C_{16}$ -спиртов,  $C_{24}$ -ацеталей,  $C_{16}$ -эфиров и некоторые кол-во кетонов, альдегидов и высококипящих окисленных органич. продуктов; этот остаток подвергают этерификации 2,4-Д. 600 г промытого водой и высушенного над  $Na_2SO_4$  КО этерифицируют 400 г 2,4-Д в 120 мл толуола, непрерывно удаляя образующуюся воду; затем

толуол отгоняют в вакууме и охлажд. продукт обезвечивают активированным углем; продукт содержит  $C_{13}$ — $C_{16}$ -эфиры 2,4-Д, растворенные в непрореагировавшей части КО, и эквивалентен 40%-ной 2,4-Д. Для приготовления эмульсий к нему добавляют 5,2% эмульгатора.  $C_8$ -спирты димеризуют и из  $C_{16}$ -спиртов также получают эфиры 2,4-Д; напр., из 884 г 2,4-Д и 1065 г  $C_{16}$ -спирта в 200 мл толуола (нагревание 2 ч. 45 мин., непрерывное удаление воды) получен  $C_{16}$ -эфир 2,4-Д; выход 95%, т. кип. 182—185°/0,2 мм. Аналогично получен  $C_{16}$ -эфир 2,4,5-Т; выход 92%, т. кип. 182—190°/0,2 мм. Предложенные эфиры являются сильными гербицидами и отличаются малой летучестью, что обеспечивает длительное остаточное действие и уменьшает опасность повреждения с.-х. культур на соседних полях. Характерно, что эфиры, полученные из спиртов с разветвленной цепью, более стойки на местности, чем соответствующие спирты с прямой цепью, хотя последние обычно менее летучи. Норма расхода  $C_7$ — $C_{16}$ -эфиров 2,4-Д и 2,4,5-Т 1,12—28 кг/га.

Г. Швиндлерман

#### 40815 П. Алкиламиноновые соли 2,4,5-трихлорфенокси-α-пропионовой кислоты. Вильямс (Alkylamine salts of alpha-2,4,5-trichlorophenoxypropionic acid. Williams Bill M.). [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2745871, 15.05.56

Низшие алкиламиноновые соли 2,4,5-трихлорфенокси-α-пропионовой к-ты (АСТ) общей ф-лы:  $2,4,5-Cl_3C_6H_2OCH(CH_3)COONH(R')$  (R') где R' — алкильная группа ( $C_1$ — $C_4$ ), R — H или  $C_1$ — $C_4$ -алкил, применяют как составные части составов для регулирования роста растений. Для получения АСТ 1 моль 2,4,5-трихлорфенокси-α-пропионовой к-ты (I) порциями прибавляют при перемешивании к ≥1 молю (лучше к 2—20 молям) алкиламина, нагретого до т-ры ниже т-ры кипения алкиламина (в некоторых случаях требуется охлаждение). По окончании р-ции избыток алкиламина отгоняют в вакууме. Напр., 27 г 99,1%-ной I малыми порциями при перемешивании прибавляют к 10 г диметиламина, охлаждаемого сухим льдом. После растворения I из смеси отгоняют избыток диметиламина, нагревая ее на водяной бане (в конце отгонку производят под вакуумом) и в остатке получают 31,5 г диметиламинового соли I, т. пл. 113—115°. Аналогично получают следующие АСТ (в скобках указаны т. пл.): метил-(198—199° с небольшим разложением), изопропил-(177,5—179,5°), диизопропил-, триметил-, втор-бутил-, диэтил-, диизобутил-, дибутыл-,  $n$ -пропил-, изобутил-, трибутил- и триэтиламиновую. Все АСТ представляют собой кристаллич. в-ва, растворимые в воде и нерастворимые в органич. р-рителях.

К. Бокарев

#### 40816 П. Дитиооксамиды. Дёрнер (Dithiooxamides. Doerner Mona Phyllis). [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2772309, 27.11.56

$N,N'$ -Диалкилдитамиды дитиошавелевой к-ты общей ф-лы  $RNHC(S)C(S)NHR$  (I), где R =  $n$ - $C_3H_7$  (а) или  $n$ - $C_4H_9$  (б), получают взаимодействием  $n$ - $C_3H_7NH_2$  (II) или  $n$ - $C_4H_9NH_2$  (III) с дитиооксамидом  $NH_2C(S)C(S)NH_2$  (IV). Напр. 0,6 моля IV в течение 10 мин. при 0—20° добавляют к 1,69 моля II, перемешивают 1 час и оставляют на 16 час. при т-ре ~20°; затем смесь разбавляют  $CH_3OH$ , нагревают до кипения, охлаждают до т-ры —5° и отделяют выпавший Ia, т. пл. 15—16,5°. К 20 молям III в 1,8 л  $CH_3OH$  в течение 30 мин. при перемешивании добавляют 10 молей IV; перемешивают еще 1,25 часа при 20—30° и отфильтровывают Ib, т. пл. 36—38°. I мало растворимы в воде, умеренно растворимы во многих органич. р-рителях. Их применяют в качестве инсектицидов и фунгицидов, а также для борьбы со многими однолетними и многолетними

сорняками, для дефолиации и ускорения созревания ряда с.-х. культур. Г. Швиндлерман

40817 П. Гербицидные галондфенилалкилмочевины. Герьевич (Herbicial halophenyl-alkylureas. Gerjovich Henry J.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.] Пат. США 2753251, 3.07.56

Обладающие сильными гербицидными свойствами соединения общей ф-лы  $X_n(Y_m)C_6H_3N(R')CON(CH_3)R$  (I) (где X — галонд,  $n = 1-3$ , Y — H или алкил, содержащий 1—4 атома C,  $m = 1$  или 2, R и R' — алкилы, содержащие 1—8 атомов C; в R и R' вместе взятых должно быть  $\geq 4$  атомов C) получают взаимодействием N-алкиланилинов с хлорангиридами карбаминной к-ты при повышенной т-ре в инертном р-рителе или взаимодействием N-алкилкарбанилхлорида с диалкиламином в инертном р-рителе (диоксане, толуоле, ксилоле, эфире, анизоле) при нагревании. К р-ру 22 г  $COCl_2$  в 300 г безводн. ксилола добавляют 40,8 г N-пропил-3,4-дихлоранилина и кипятят до полного выделения HCl; полученный р-р N-пропил-3,4-дихлоркарбанилхлорида охлаждают до комнатной т-ры, добавляют избыток  $(CH_3)_2NH$  и нагревают 1 час с обратным холодильником. Отделив осадок, промывают фильтрат водой до нейтр. р-ции, сушат  $MgSO_4$  и перегоняют в вакууме, получая 29,6 г N-(3,4-дихлорфенил)-N-пропил-N',N'-диметилмочевины; т. кип. 134—135°/0,2 мм,  $n_D^{25} 1,5548$ . Аналогично из 18 г N-метил-3,4-дихлоранилина, 22 г  $COCl_2$ , 250 г ксилола, 20,2 г  $(C_2H_5)_3N$  (акцептор HCl) и 18 г N-метилбутиламина получено 36 г N-(3,4-дихлорфенил)-N,N'-диметил-N'-н-бутилмочевины, т. кип. 140—142°,  $n_D^{24} 1,5505$ ; из 49,2 г N-гексил-3,4-дихлоранилина, 22 г  $COCl_2$  в 250 г ксилола, 20,2 г  $(CH_3)_3N$  и избытка  $(CH_3)_2NH$  получена N-гексил-N-(3,4-дихлорфенил)-N',N'-диметилмочевина,  $n_D^{24} 1,5582$ . I входят в различные составы, которыми опрыскивают или опрыскивают обрабатываемую площадь до или после прорастания растений. Так, из N-(2,4,5-трихлорфенил)-N',N'-диметил-N-н-пропилмочевины готовят 3%-ные дусты с тальком в качестве наполнителя; смешивая 35% N-(н-хлорфенил)-N,N',N'-триметилмочевины с 5% бентонита и 60% фуллеровой земл. получают диспергируемый в воде (30 г/л) порошок. Смесь N-(3-хлор-н-толил)-N,N'-диметил-N'-гексилмочевины с 5% диэтилгексиламиндодецилсульфата (II) дает стойкую водн. эмульсию. I хорошо растворимы в органич. р-рителях, что дает возможность готовить концентраты, которые перед применением эмульгируют в воде; они состоят, напр. из 25% N-(н-хлорфенил)-N'-диметил-N'-н-бутилмочевины или N-(2,4-диметил-5-хлорфенил)-N,N'-диметил-N'-н-пропилмочевины, 70% алкилнафталина (III) и 5% эмульгатора (типа полиэтиленгликолевого эфира алкилфенола); концентрат получают также из 50% N-(3-хлор-втор-бутилфенил)-N',N'-диметил-N-н-пропилмочевины, 45% III и 5% I. Г. Швиндлерман

См. также: Родентициды: токсикология 16000Бх. Инсектициды: синтез 39718, 39720; произ-во 40193—40195, 40606; превращение в организме мух 15360Бх; действие на холинэстеразу 15362Бх. Бактерициды и фунгициды: анализ 39414; предохранение древесины 41123—41125, 41135; красок 41660; пряжи 41942; рыболовных сетей 42003, 42004. Регуляторы роста: синтез 39653, 39734; произ-во 40621; анализ 15317Бх; механизм действия 15316Бх; действие 15318—15320Бх, 15329Бх

## ДУШИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА. ЭФИРНЫЕ МАСЛА. ПАРФЮМЕРИЯ И КОСМЕТИКА

Редактор В. Н. Белов

40818. *Ocimum*-эфиромасличное растение, богатое душистыми веществами. Бургер (*Ocimum*, eine

duftstoffreiche Pflanzengattung. Burger Alfons M.), *Parfüm. und Kosmetik*, 1957, 38, № 7, 380—384 (нем.)

Описано распространение *Ocimum basilicum* L. и его разновидностей, приведены выход и физ.-хим. константы эфирного масла, а также содержание в нем основных компонентов. С. Вирезуб

40819. Физико-химическое исследование эфирного масла из корней *Vetiveria zizanioides* (Linn.) Nash. Часть 2. Зутши, Садгонал (Physico-chemical examination of the essential oil from the roots of *Vetiveria zizanioides* (Linn.) Nash. Part 2. Zutshi N. L., Sadgopal), *Indian Soap J.*, 1957, 23, № 3, 43—47 (англ.)

Исследованы физ.-хим. свойства масла, полученного перегонкой с паром из корней ветиверии, различного происхождения: дикорастущей в северной Индии, культивируемой в южной Индии и культивируемой в южной Индии дикорастущей североиндийской ветиверии. Свойства масла, полученного из этих трех групп образцов, соответственно, колебались в пределах: выход 0,42—1,8% (на сухое в-во), 0,65—0,75%, 0,73—0,78%,  $n_D^{30} 1,5140-1,5190, 1,5200-1,5230, 1,5160-1,5210, d_{20} 0,9882-1,0219; 1,0100-1,0213, 0,9720-1,0005, [\alpha]_D^{20} (100 \text{ мм}) (-53,4)-(-101,8) 19,6-36,3 (-69,2)-(-78,2);$  кислотное число 6,6—40,9, 11,9—45,6, 5,9—23,1; эфирное число (ЭЧ) 10,1—24,1, 19,8—31,3, 3,3—31,1; ЭЧ после ацетилирования 167,5—185,7, 111,2—168,3, 134,0—161,8; карбонильное число 55,4—82,9, 55,6—67,7, 57,3—72,4; растворимость в 80%-ном спирте при 30°: в 1—2 объемах для всех образцов. Часть I см. РЖХим, 1955, 6552. Н. Любошиц

40820. Цитронеллол (родинол) и гераниол в гераниевом и розовом маслах. Нав (On citronellol (Rhodinol) and geraniol in geranium and rose oils. Naves Yves-Refé), *Perfum. and Essent. Oil Rec.*, 1957, 48, № 3, 118—120 (англ.)

Указано, что при современных способах выделения цитронеллола (родинола), гераниола и линалола из эфирных масел герани и розы (применение новейших дистил. колонок) не происходит изомеризация этих спиртов. Для идентификации изомерных спиртов надежными методами являются спектрография и озонлиз. С. Корз

40821. Изучение различных фракций, полученных при перегонке эфирного масла болгарской перечной мяты. Николов (Etude sur les diverses fractions de l'essence de menthe bulgare obtenues au cours de la distillation de la menthe poivrée. Nicolov N.), *Inds parfum. et cosmét.*, 1957, 12, № 10, 336—337 (франц.)

Эфирное масло перечной мяты получено перегонкой с паром наземной части растения, собранной в утренние часы во время цветения. Перегонка проводилась при 30—35°, скорости 5—6%, соотношения емкости аппарата к загруженному сырью 5:1. Приведены  $n_D^{20}, d_4^{20}, \alpha$ , кислотное число, эфирное число, ацетильное число, содержание (в %) связанного и свободного ментола, ментона, цвет полученных 7 фракций. Е. Смольянинова

40822. Новые пути и области применения душистых веществ и эфирных масел. Пихльмайр (Neue Wege und Einsatzgebiete für Riechstoffe und ätherische Öle. Pichlmayr Hans), *Seifen-Öle-Fette-Wachse*, 1958, 84, № 1, 11—12 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Указаны методы выделения эфирных масел из растений (анфлераж, экстракция с помощью легко летучих р-рителей, перегонка с паром). Обсуждается применение душистых в-в в парфюмерии, косметике, фармакологии и пищевой пром-сти. С. Вирезуб



**40823. Ветиверовое масло. Методы анализа и оценка основных составных частей.** Зутши, Садгопал (Vetiver oils. Methods of test and estimation of important constituents. Zutshi N. L., Sadgorpal), ISI Bull., 1956, 8, № 5, 177—180, 186 (англ.)

Подробно описаны методы качеств. и колич. анализа основных составных частей (к-т, эфиров, спиртов, карбонильных соединений) ветиверового масла, полученного из корней дикорастущей и культивируемой индийской ветиверии. С. Вирезуб

**40824. Выделение и количественная оценка фенхона в эфирных маслах образованием комплекса с тиомочевинной.** Менон, Менон (Isolation and estimation of fenchone in essential oils as thiourea complex. Menon T. Madhava, Menon T. C. K.), Current Sci., 1957, 26, № 4, 123 (англ.)

Предложен метод выделения фенхона (I) из смесей его с углеводородами образованием комплекса I с тиомочевинной (II). 10 мл фракции масла *Adenosma malabarica*, содержащей 26—27% I (определено гидроксиламиновым и динитрофенилгидразиновым методами), образуют 100 мл насыщ. р-ра II и оставляют на 12 час., периодически встряхивая. Осадок отфильтровывают, промывают насыщ. р-ром II и небольшим кол-вом бензола для удаления остатков масла. Затем осадок переносят в кассиевую колбу и растворяют в воде. Выделившиеся 2,4 мл масла соответствуют 24% I. Р-цию лучше вести в водн., а не спирт. р-ре. Исследование 25 различных масел и 20 выделенных из них в-в показало, что кроме компонентов, указанных ранее (Angla B., Compt. Rend. Paris, 1947, 224, 402), остальные компоненты эфирных масел не образуют комплексов с II. При отсутствии таких компонентов как камфора и борнеол (также образующих комплексы с II) определение I можно вести непосредственно в масле. Для получения лучших результатов необходимо реакционную смесь быстро нагреть до т-ры на несколько градусов выше т-ры диссоциации комплекса (т-ра диссоциации комплекса II с борнеолом, I, камфорой и циклогексаном равна 104, 107, 112 и 117° соответственно). Н. Л.

**40825. Влияние противокислителей на устойчивость апельсинового масла.** Гирхардт, Стакки, Шервин (Effect of antioxidants on the stability of orange oil. Gearhart W. M., Stuskey B. N., Sherwin E. R.), Food Technol., 1957, 11, № 5, 260—261 (англ.)

Изучено влияние бутилксианизола (I) и бутил-окситолуола (II) на окислительное прогоркание апельсинового масла (М). I и II вводят в виде конц. р-ров их в М в кол-ве, нужном для получения желаемой конечной конц-ии I, II или их смеси (0,01—0,02%). Готовят концентраты и обрабатывают М при 25°, хранят исследуемые образцы М при 25 и 38° в стеклянных банках с завинчивающимися крышками. Устойчивость М оценивают также по Свифту при ~18°. Кол-во перекисей определяют титрованием тиосульфатом Na. Показано, что и I и II являются эффективными противокислителями для d-лимонена и М, увеличивая их устойчивость в 2—3 раза. I несколько более активен, чем II. При определении устойчивости М по Свифту за конец индукционного периода принимают время, требующееся для образования 20 мэкв перекисей на 1 кг масла, при хранении М при 25 и 38° — 40 мэкв на 1 кг М. Н. Любошиц

**40826. Химия синтетических душистых веществ.** Хирао, Караку, Chemistry (Japan), 1956, 11, № 1, 68—77 (японск.)

Обзор. Библ. 22 назв. Э. Т.

**40827. Отдушивание мыл.** Дорнье (Die Parfümierung von Seifen. Dornier Eric), Parfüm und Seife, 1957, 9, № 11, 7—8 (нем.)

Обсуждаются требования, предъявляемые к мыльным отдушкам, и получение отдельных компонентов отдушек. Л. Шулов

**40828. Мыло и отдушка.** Сфира, Демейе (Soap and perfume. Sfiras Jean, Demeilliers A.), Soap, Perfum. and Cosmetics, 1957, 30, № 11, 1133—1138 (англ.)

Предложен простой прибор для относительного измерения силы запаха ароматизированного продукта, состоящий из испарительной камеры и приспособления для отбора пробы ароматизированного воздуха (AB). Испарительная камера представляет собой 5 литровый сосуд, вращающийся вокруг оси и погруженный в водяную баню с постоянной т-рой 22°. Сосуд перед проведением опыта тщательно моют, высушивают и дезодорируют. Для измерения силы запаха отдушки 0,1 мл ее наносят как можно тщательнее на полоску бумаги размером 13,5 × 3 см и подвешивают ее по оси колбы с помощью металл. крючков. При изучении силы запаха ароматизированного мыла 20 г мыла (17 × 40 × 60 мм) помещают в металл. коробку из нержавеющей стали и подвешивают по оси сосуда, как в предыдущем случае. Приспособление для отбора проб воздуха представляет собой шприц на 100 мл, приводящийся в движение мотором с 1 об/мин. Навеску испаряют в закрытом вращающемся сосуде в течение 1 часа, после чего вращение прекращают и связывают сосуд со шприцем с помощью трехходового крана. Перед взятием навески воздуха на анализ с помощью шприца хорошо перемешивают воздух, находящийся в соединительных коммуникациях, с воздухом в сосуде и затем отбирают 20 мл АВ и смешивают с 80 мл неароматизированного воздуха (В) и дают на анализ трем парфюмерам. Если запах не воспринимается всеми тремя парфюмерами, анализируют более высокую конц-ию, т. е. 40 мл АВ и 60 мл В и так продолжают до такой конц-ии АВ, при которой запах идентифицируется всеми тремя парфюмерами. Для сравнения результатов предложено понятие силы запаха обратно пропорциональной той конц-ии АВ, при которой запах воспринимается всеми тремя парфюмерами (оценка 9). Если число 9 получает АВ не разб., то сила запаха равна 1. Если оценку 9 получает воздух, содержащий 20 мл АВ, сила запаха равна 5. Показано применение этого метода для исследования факторов, влияющих на силу запаха мыл. Схема прибора приведена. И. В.

**40829. Отдушивание аэрозолей.** Моррис (Bottled bombs and the perfumer. Morris Edward P.), Soap, Perfum. and Cosmetics, 1957, 30, № 11, 1157—1159 (англ.)

Отмечено, что при составлении отдушек для аэрозолей парфюмер должен учитывать растворимость и взаимодействие компонентов отдушки с компонентами аэрозоля, тип аэрозоля, модель разбрызгивателя, размер частиц аэрозоля и применяемое давление, раздражающее действие при попадании на кожу, а также поведение отдушки при изменении т-ры.

И. Вольфензон  
**40830. Новые достижения в косметической химии.** Лауффер (Some new keys to cosmetic chemistry. 1956. Lauffer Paul G. I.), J. Soc. Cosmetic Chemists, 1957, 8, № 4, 233—251 (англ.)

Обзор. Библ. 205 назв. Н. Любошиц

**40831. Косметическая промышленность Австралии.** Брейди (Industries dependent on the chemical industry. The Australian cosmetics industry. Brady R. F.), Proc. Roy. Austral. Chem. Inst., 1957, 24, № 7, 358—363 (англ.)

Приведены данные о произ-ве косметич. продукции, применяемом сырье, контроле готовой продукции и состоянии исследовательской работы. И. Вольфензон

40832. О перманентной завивке. Нейман (Die Entwicklung der Dauerwellverfahren. Neumann Gregor), Riechstoffe und Aromen, 1957, 7, № 11, 331—333 (нем.)

Обзор истории и развития техники перманентной завивки. Л. Шулов

40833. Стеарины и олеины в мыловаренной и косметической промышленности. Джесси (Stearines and oleines in the soap and cosmetic industries. Jesse J. J. B.), Perfum. and Essent. Oil Rec., 1957, 48, № 12, 593—598 (англ.)

Описано произ-во твердых и жидких жирных к-т, а также методы получения из них твердых, мягких, жидких мыл и мыл, содержащих р-рителю (гексанол, бутилцеллозоль и др.). Указано на применение мыл в косметике: мыла и кремы для бритья, шампуню, крем для волос и другие препараты. Приведены методы их получения и представляемые к ним требования. Для некоторых косметич. препаратов, содержащих мыла, приведена рецептура. Е. Смольянинова

40834. Желатирующие средства и их применение в косметике. Валькер (Chelatierende Mittel und ihre Anwendung in der Kosmetik. Walker Gavern T.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1957, 83, № 23, 699—702 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Краткая характеристика желатирующих средств (ЖС), действие которых связано с инактивированием металлов, и применение ЖС в косметике (кремах, лосьонах, препаратах для волос и т. п.). И. Милованова

40835. Глицерин в аэрозолях. Пиктхолл (Glycerin in aerosols. Pickthall Jack), Manufact. Chemist, 1957, 28, № 12, 541—544 (англ.)

Рекомендуется применение глицерина (Г) в аэрозолях (духах, туалетной воде, дезодорантах, кремах, препаратах для бритья). Г особенно успешно применяется в 3-фазных аэрозолях и в аэрозолях, содержащих неионные поверхностноактивные в-ва, способствующие растворению распылителя. Г предохраняет распыляемый крем от высыхания, уменьшает раздражение кожи, вызываемое избытком спирта, в пенообразующих аэрозолях стабилизирует пену. Приведены рецептуры некоторых аэрозолей, содержащих Г. Е. Смольянинова

40836. Сжатый азот в аэрозолях. Калиш (Pressurized nitrogen aerosols. Kalish Joseph), Drug and Cosm. Ind., 1957, 81, № 4, 441, 530 (англ.)

Рекомендуется в качестве распыляющего в-ва в аэрозолях применять сжатый азот, имеющий следующие преимущества перед обычно применяемыми распылителями: инертность в отношении процессов окисления и гидролиза; возможность применения алюминиевых контейнеров (не рекомендуются стеклянные и пластмассовые); отсутствие просачивания; выдавливание продукта в виде струи (отсутствие распыления и пенообразования) в легко регулируемых кол-вах, выдавливаемый продукт может быть жидким и мажущим (вязкость  $\leq 100000$  спуаз). Давление  $N_2$  6,3 атм. Сжатый азот может быть применим в пищевых, фармацевтич. и косметич. аэрозолях.

Е. Смольянинова

40837. Составление и испытание губных карандашей. Кунцман (Aufbau und Prüfung von Lippenstiften. Kunzmann Th.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1955, 81, № 21, 615; № 22, 645; № 24, 705; № 25, 733; № 26, 768 (нем.)

Описана методика определения т-ры плавления, термостойкости, твердости, отплевания массы для губных карандашей, ломкости, стираемости и дилатометрич. свойств. Указаны методы определения содержания красителей и цвета. Приведена схема исследования губных карандашей неизвестного состава. Дана методика хим. определения в губной помаде эфира

рицинолевой к-ты и пропиленгликоля. Описаны два способа приготовления жидкой помады (сгущением воды, р-ра краски и с использованием органич. р-рителю, содержащих соединения целлюлозы). Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 69825. И. Милованова

40838. Производство средств для удаления волос. Шмидт-Ломберг (Herstellung von Enthaarungsmitteln. Schmidt-Lomberg H.), Kosmet. Monatsschr., 1957, 6, № 10, 15—16 (нем.)

Разбирается действие денилаториев (сульфидов Na, Ca, Sr, Ba и их гидратов). Указано на положительные и отрицательные качества каждого из них. Применение их требует осторожности. И. Милованова

40839. Биокосметика. Янович (Bio-Kosmetik. Janowitz Herbert C.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1957, 83, № 20, 574 (англ.)

Испытано действие на кожу крыс ланолина, минер., касторового и оливкового масел, стеариновой к-ты. Оливковое масло оказывает эффективное действие благодаря наличию в нем свободных жирных к-т. Линоленовая к-та впитывается в кровь через 20 мин. после ее нанесения на кожу. Рекомендуется совместное применение витаминов Е и F. Отбеливание воска уничтожает содержащиеся в нем активные в-ва. Отмечается применение в косметике аллантоина и плаценты. А. Войцеховская

40840. Гормоны фруктовых соков. Файо, Ривера (Hormo-fruits juice-essences. Fayaud A., Rivera S.), Parfum. and Essent. Oil Rec., 1957, 48, № 8, 389—390 (англ.)

Описано применение в косметич. препаратах концентратов фруктов и овощей, а также этих соков в смеси с концентратами из проросших семян. Во всех случаях получены положительные результаты. Указано, что гормоны животного происхождения не всегда пригодны для лечения кожи. Е. Смольянинова

40841. Этиология берлок-дерматита. Новак (Beitrag zur Aetiologie der Berlock-Dermatitis. Nowak G. A.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1957, 59, № 5, 354—357 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Берлок-дерматит представляет собой пигментацию, наблюдаемую в результате применения одеколона, сильного облучения солнцем и сильного потовыделения. Обсуждаются хим. и биол. свойства флуоресцирующих фурукумаринов. Указано, что появление дерматита при потовыделении связано с изменением значения pH, влияющего на флуоресцирующие свойства фотосенсибилизирующих в-в. Указано на необходимость пересмотра существующего в настоящее время мнения о том, что введение бергамотного масла в косметич. кремы и масла для кожи может вызывать берлок-дерматит. А. Войцеховская

40842. Действие очищающих кремов. Латвен (Fundamental and comparative actions of cleansing creams. Latven Albert R.), J. Soc. Cosmetic Chemists, 1957, 8, № 5, 300—306 (англ.)

Изучение действия на кожу очищающих кремов показало, что сгущенное сало, образующееся на коже сальных желез и не смывающееся мылом и водой, удаляется очищающими кремами. Испытанные различные кремы и индивидуальные ингредиенты удаляют эти пятна, не оказывая серьезных изменений на поверхностный слой липидов. И. Вольфензон

40843. Об открытии фенольных соединений в косметических продуктах. Бенк (Zum Nachweis phenolischer Verbindungen in kosmetischen Erzeugnissen. Benk E.), Riechstoffe und Aromen, 1957, 7, № 5, 134—135 (нем.)

Описаны цветные р-ции, служащие для доказательства наличия производных фенолов в косметич. препаратах (р-ции с 1-фенил-2,3-диметил-4-аминопиразо-



лоном, 4-аминоантипирином, 2,6-дибромхинонхлоримидом).

А. Зеленецкая

**40844. Изучение тионитритов.** П. Уокер (Untersuchungen über die Thionitrite. II. Walker Gavern T.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1957, 83, № 8, 183—184 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Обсуждаются хим. свойства и строение тионитритов в связи с образованием их из первичных, вторичных и третичных тиолов. Часть I см. РЖХим, 1958, 10330.

Е. Шепеленкова

**40845. Употребление косметических продуктов в аэрозольной упаковке.** Профанд (Die Anpassung kosmetischer Produkte an die Aerosolpackung. Profand Hans), Kosmetik-Parfum-Drogen-Rundschau, 1957, 4, № 9—10, 122—124 (нем.; рез. англ., франц.)

Обзор принципиальных и практич. положений, связанных с произ-вом косметич. товаров в аэрозольной упаковке. Подробно обсуждаются различные технологич. и экономич. вопросы.

Л. Шулов

**40846. Герметически упакованные, находящиеся под давлением продукты для домашнего использования.** Хезка (Pressurised household products. Herzka A.), Soap, Perfum. and Cosmetics, 1957, 30, № 8, 813—816, 846 (англ.)

Описано действие в-в, упакованных в герметич. сосуды и находящихся под давлением (аэрозолей). Дана классификация этих в-в в зависимости от колич. соотношения в них продукта и распыляющего в-ва; приведены основные типы распыляющих в-в и упаковочных сосудов, а также перечислены рецептуры аэрозолей различного назначения: инсектициды, комматные дезодоранты и т. д.

А. Вавилова

**40847. Сравнительные испытания пластмасс для упаковки в косметике, в частности для туб.** Милиус (Vergleichenden Untersuchung von Kunststoffen für Verpackungszwecke in der Kosmetik mit besonderer Berücksichtigung der Kunststofftube. Mylius G.), Plaste und Kautschuk, 1957, 4, № 5, 178—179 (нем.)

Испытано действие воды и эфирных масел на фольгу из смешанного полимера винилхлорида и винилиденхлорида, гостофана, триацетилцеллюлозы, мягкого и твердого поливинилхлорида (I). Установлено, что тубы из мягкого I с внутренней прокладкой из твердого I и гостофана пригодны для упаковки кремов и зубных паст. Начало см. РЖХим, 1958, 19140.

А. Зеленецкая

**40848 П. Способ получения ионона.** Пазедлах, Зефельдер (Verfahren zur Herstellung von Jonon. Pasedach Heinrich, Seefelder Mathias) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik Akt.-Ges.]. Пат. ФРГ 1000374, 19.06.57

Патентуется способ получения ионона (I) циклизацией 2,6-диметилдундекатриен-1,6,8-она-10 (II) при обработке конц.  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ ,  $n-C_8H_{17}SO_3H$ ,  $HF$ ,  $BF_3$ ,  $AlCl_3$  и  $FeCl_3$  в р-ре лед.  $CH_3COOH$ , углеводов или эфира. II получают конденсацией 2,6-диметилдоктен-1-ин-7-ола-6 с ацетоуксусным эфиром при 150—250°. Смесь 300 ч. конц.  $H_2SO_4$ , 150 ч. лед.  $CH_3COOH$  и 80 ч. II перемешивают при -10°, затем 15 мин. при 25°, выливают на лед и получают I (смесь  $\alpha$ - и  $\beta$ -изомеров), выход 25 ч., т. кип. 100—106° (2 мм), и  $\beta$ -I, выход 20 ч., т. кип. 106—109°/2 мм; семикарбазон, т. пл. 148°.

С. Кустова

**40849 П. Способ синтеза циклоцитраля.** Пазедлах, Зефельдер (Verfahren zur Herstellung von Cyclocitral. Pasedach Heinrich, Seefelder Mathias) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik Akt.-Ges.]. Пат. ФРГ 960278, 21.03.57

Патентуется метод синтеза циклоцитраля (I) из 2-метилгексен-1-она-6 (II) (получен конденсацией

$CH_3COCH=CH_2$  с  $CH_2=C(CH_3)_2$  при 150°) по схеме: II  $\rightarrow$  2,6-диметилдоктен-1-ин-7-ол-6 (III)  $\rightarrow$  2,6-диметилдоктадиен-1,7-ол-6 (IV)  $\rightarrow$  2,6-диметилдоктадиен-1,6-ол-8 (V)  $\rightarrow$  2,6-диметилдоктадиен-1,6-аль-8 (VI)  $\rightarrow$  I. Р-р 320 ч. II в 300 ч. тетрагидрофурана (VII) обрабатывают (3—4 часа при 0° и 24 часа при 20°) ацетиленидом Na (64 ч. Na, 1500 ч. VII и  $CH\equiv CH$  при 20° до насыщения) и получают III, выход 338 ч., т. кип. 86—87°/10 мм. Р-р 298 ч. III в 350 ч.  $CH_3OH$  гидрируют над 25 ч. 5%-ного Pd/CaCO<sub>3</sub> при 20° и выделяют IV, т. кип. 76—78°/10 мм. Смесь 96 ч. IV и 300 ч.  $(CH_3CO)_2O$  кипятят 1 час, нагревают 100 мин. при 55° с р-ром 100 ч.  $CCl_3COOH$  и 200 ч.  $(CH_3CO)_2O$ , обрабатывают 600 ч. 20%-ного KOH в  $CH_3OH$  и получают V, выход 30 ч., т. кип. 107—109°/10 мм. Р-р 107 ч. V в 500 ч.  $(CH_3CO)$  обрабатывают 1 час при 0—5° смесью 62 ч.  $CrO_3$ , 100 ч. конц.  $H_2SO_4$  и 180 ч. воды, выделяют VI через бисульфитное соединение, выход 52 ч., т. кип. 111°/13 мм. Р-р 14 ч. VI в 15 ч. абс. эфира и 8,5 ч.  $C_6H_5NH_2$  в 10 ч. эфира выдерживают 1 час при 20°, отделили анил VI и при -20—15° обрабатывают 30 мин.  $H_2SO_4$  (9 ч. воды и 165 ч. конц.  $H_2SO_4$ ) и отгоняют паром I, выход 8 ч., т. кип. 70—85°/8 мм. По мнению авторов, при циклизации VI возможна изомеризация в 2,6-диметилдоктадиен-2,6-аль-8. Приведены ИК-спектры III—VI.

С. Кустова

**40850 П. Усовершенствованная краска для волос** (Perfectionnements à la teinture des cheveux) [Gillette Industries Ltd]. Франц. пат. 1124392, 9.10.56

В состав краски для волос (B), шерсти и т. п. входит р-р 2,4,5-триокситолуола (I) и первичный алифатич. или ариалифатич. аминов или их солей. Иногда вводят еще 1,2,4-триоксibenзол. При крашении B сначала смачивают р-ром I, дают высохнуть на воздухе, затем обрабатывают водн. р-ром амина. Можно смачивать волосы водн. р-ром смеси I и аминов. pH р-ра сначала < 7, затем прибавлением разб. щелочи или соды доводят pH до 7—11, дают выдержку ~ 30 мин., промывают водой и моют шампунем. Для окраски B в золотисто-коричневый цвет применяют следующие составы: 0,07 г I, 0,07 г  $n-C_4H_9NH_2$  (II), 0,11 г  $Na_2CO_3$  (III), 10 мл воды; 0,14 г I, 0,23 г  $CH_2=CHCH_2NH_2$ , 0,22 г III, 10 мл воды; 0,07 г I, 0,02 г II, 0,06 г  $CH_2=CHCH_2NH_2$ , 0,11 г III, 10 мл воды. Приведен ряд других составов для окрашивания B в разные цвета.

В. Красева

**40851 П. Составные части зубного порошка.** Мартин (Dentifrice material. Martin Wilfred S.) [Procter and Gamble Co. of Canada, Ltd]. Канадск. пат. 516995, 27.09.55

Препарат для ухода за полостью рта, имеющий превосходный аромат и содержащий пенообразующие и моющие средства, содержит 0,5—5% соли моноглицерида сульфированных жирных к-т  $C_{10}$ — $C_{18}$ , наполнитель, 0,5—1,2% отдушки и полирующий агент. Зубная паста содержит 40—60 ч. жидкого носителя, 1—2 ч. экстракта ирландского мха, 30—50 ч. фосфата кальция (полирующий агент), 0,5—1,2 ч. отдушки и 0,5—3 ч. детергента (Na-соль моноглицерида сульфированных жирных к-т  $C_{10}$ — $C_{18}$ ).

О. Сладкова

**40852 П. Получение препаратов для бритья и примочек, используемых после бритья** (Shaving preparation and aftershave lotions) [Metallges. A.-G.]. Англ. пат. 729032, 4.05.55

Для произ-ва препаратов, используемых при бритье и после бритья, аниоактивные органич. производные орто-, пиро- или полифосфорной к-ты, растворимые в воде или способные поглощать воду до набухания, доводят до pH 3—9 добавлением одной или нескольких щелочей и (или) органич. оснований. Указанные органич. производные содержат одну или более гидрофобных групп и одну или более гидрофильных

групп — остаток полиатомного спирта; гидрофобная группа содержит  $\geq 8$  атомов С и может быть насыщ. или ненасыщ. алифатич., ароматич., алициклич., или гетероциклич. радикалом, связанным с фосфорной к-той прямо или через полиоксисвязь (образованную сорбитом, эритритом, глицерином, гликолем или их полиэфирами или смешанными эфирами). Примеры. а) Вторичный эфир образуется при р-ции равномолекулярных кол-в в олеилгексаглицолевого эфира, полиглицерина и  $\text{POCl}_3$ ; б) третичный эфир получен при р-ции олеилдоктаглицолевого эфира и  $\text{POCl}_3$ ; в) вторичный эфир образуется при р-ции равномолекулярных кол-в моноолеинового эфира сорбита, октаглицоля и  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ; г) эфир получен при р-ции равномолекулярных кол-в  $\text{POCl}_3$ , октадецилового спирта и пентаэтилентглицоля.

Г. Швехгеймер  
40853 П. Защитный материал, предназначенный для поглощения пота. Сен-Млэ (Eléments de protection destinés à absorber la sueur. Saint-Mleux Charles). Франц. пат. 1109601, 31.06.56

В качестве гигиенич. материала, поглощающего пот и предохраняющего кожу от нагревания при трении, предложено применять содержащий ацетильные радикалы ( $\sim 3\%$ ) поливиниловый спирт. Материал может содержать текстильные волокна, природные и синтетич. наполнители и пластификаторы. Указаны области применения препарата. А. Травин

## ФОТОГРАФИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Редактор В. С. Чельцов

40854. Применение бактериальных ферментов для регенерации триацетатной пленки. Касаткина И. Д., Вестн. АН СССР, 1957, № 9, 77—78

Исследовали возможность регенерации использованной триацетатной пленки (П) удалением с нее слоя эмульсии (Э) и желатинового подслоя (ПС) действием протеолитич. ферментов бактерий. Опыты проводили с культурой *Vac. mesentericus*. Из культуральной жидкости (КЖ), полученной после соответствующей подготовки, осаждали фермент  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Для удаления ПС со свежей основы достаточно 15 мин. обработки, для старой основы 45—60 мин. Отмывка Э горячей водой с П, обработанной предварительно КЖ, сокращается с 2 час. до 15 мин. Обработка старой перфорированной П, разб. КЖ, сокращает время снятия Э с 24—36 час. до 3—4 час. Результаты исследования подтвердились при проведении опытов в производственных условиях.

Г. Эпштейн  
40855. О микрокомпонентах фотографической желатины. Зимкин Е. А., Яфарова Р. Л., Ж. научн. и прикл. fotogr. и кинематогр., 1957, 2, № 5, 340—343

В фотографич. желатине (Ж) потенциометрич. методом определяли микрокомпоненты (МК), т. е. примеси малых кол-в в-в, вступающих в р-цию с ионами Ag при изготовлении фотографич. эмульсий (Э). Установлено, что в Ж можно определить 2 вида МК: а) ускорители хим. созревания Э, т. е. соединения, содержащие, 2-валентную S:  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$  и ее производные и др.; б) восстановители ионов Ag, в частности,  $\text{SO}_2$  (I). Тем же методом измерено кол-во I, содержащееся в Ж, и уточнено допустимое кол-во I для введения в Ж в процессе ее изготовления. Г. Эпштейн

40856. Новый способ получения сухой желатины. Розенталь Ф. А., Колцов В. С., Тр. Всес. н.-и. кинофотоин-та, 1957, вып. 6(16), 39—46

Исследована возможность подбора оптимального режима сушки фотографич. желатины (Ж) распылением и получения эксперим. данных для выбора типа и конструкции распылительного устройства. Опыты

показали, что вследствие недостаточности объемного веса распыленной желатины ее необходимо прессовать в брикеты, которые затем следует дробить на молотковых и зубчатых дробилках. Проведенные испытания порошкообразной и брикетированной Ж показали, что фотографич. свойства опытных партий Ж принципиально не отличаются от Ж Казанского желатинового з-да.

Г. Эпштейн

40857. Изготовление галоидосеребряных эмульсий с синтетическими коллоидами. I. Рост зерен и защитное действие гидрофильных высокополимеров в отношении золь галоидного серебра. Эвва (Beiträge zur Herstellung photographischer Kunststoff — Silberhaloidemulsionen I. Kornwachstum und Schutzwirkung von Silberhaloidsolen durch hydrophile Hochpolymere. Evva F.), Z. wiss. Photogr., 1957, 52, № 1—3, 1—24 (нем.)

В работе исследован рост галоидосеребряных зерен в первом созревании и защитное действие (ЗД) синтетич. гидрофильных полимеров для замены желатины в фотографич. эмульсиях. Определение роста зерен проводили нефелометром Пульфриха при изменении относительных кол-в серебряной и галоидной соли и pH. Для определения ЗД применяли спец. прибор. 60 мл р-ра полимера той или иной конц-ии с добавлением буферных солей наливали в серебряный цилиндр диам. 80 мм, высотой 140 мм и объемом 0,5 л. Из бюреток вводили по 20 мл 1 н. р-ра  $\text{AgNO}_3$  и 2 н. р-ра KBr. Р-ры сливали одновременно при непрерывном перемешивании в продолжение  $8(\pm 5)$  сек. при комнатной т-ре. После осаждения эмульсию в кол-ве 100 мл выливали в пробирку диам. 25 мм, высотой 200 мм, которые устанавливали на 30 мин. в штативе. За это время грубодисперсное AgBr осаждалось, а мелкодисперсное AgBr в виде золь определяли потенциометрически. Результаты показали, что в отношении влияния на рост зерен галоидного серебра (физ. созревание) исследованные высокополимеры можно разделить на 3 группы: 1) эластич.; рост галоидосеребряных зерен возможен как при избытке ионов серебра, так и при избытке ионов галоида; 2) твердые; роста зерен практически не происходит; 3) полужесткие; рост зерен наблюдается при избытке ионов галоида, но не происходит при избытке ионов серебра. К первой группе относятся: желатина, полиакрил и метакриламид, поливинилпирролидон, поливинилсульфат, поливинилацетат, полиэтиленминопропионовая к-та, декстран, оксэтиловый эфир целлюлозы; ко второй — поливиниловый спирт, полиэтиленмин и некоторые водорастворимые полиалкиленаминотриазолы; к третьей — полимерные карбоновые к-ты, напр. полиакриловая и метакриловая к-ты, а также сополимеры maleиновой к-ты и карбоксиметилцеллюлозы. Хоромее ЗД показали поливиниловый спирт, поливинилацеталь, поливинилпирролидон и полиэтиленминопропионовая к-та; значительно меньше ЗД — производные целлюлозы. Практически не пригодны полимерные карбоновые к-ты и имидизированные полиметакриламиды.

К. Мархилевич

40858. Десенсибилизирующее действие красителей на несенсибилизированные и химически сенсибилизированные эмульсии. Совенье (L'action desensibilisatrice des colorants sur les émulsions originales et sensibilisées chimiquement. Sauvenier Henri), Sci. et inds photogr., 1957, 28, № 7, 265—269 (франц.)

Испытания проводили на двух типах эмульсий. Эмульсии первого типа — мелкозернистые, без физ. созревания. Их подвергали хим. созреванию после прибавления в определенных кол-вах  $\text{KAu}(\text{CNS})_2$  (I),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (II), органич. восстановителя — производного иминоаммиометансульфиновой к-ты (III), а также после добавления I + II, II + III и р-ра хлорного



золота. Эмульсии второго типа с зернами среднего размера применяли после физ. созревания. Хим. созревание их проводили после добавления указанных в-в. Созревание при расплавлении оказывало слабое действие на эмульсии без физ. созревания, но на эмульсиях, подвергнутых физ. созреванию, действие расплавления значительно. В качестве десенсибилизаторов применяли феносафранин (Ф) в конц-ии  $10^{-5}$  г/л и пинакритол желтый (П) в конц-ии  $10^{-4}$  г/л, при продолжительности обработки 3 мин. Результаты испытаний приведены в виде характеристик кривых при поверхностном проявлении: эмульсий, экспонированных без какой-либо дополнительной обработки; эмульсий, десенсибилизированных (без промывки после десенсибилизации), экспонированных и проявленных; эмульсий, после десенсибилизации промытых в течение 1, 4, 16, 64 мин., экспонированных и проявленных. Исходная AgBr-эмульсия сильно десенсибилизируется как Ф, так и П. Продолжительное хим. созревание несенсибилизированной эмульсии заметно уменьшает десенсибилизирующее действие Ф и П. Действие Ф и П на химически сенсибилизированные эмульсии различно в зависимости от вида сенсибилизации и размера зерен. Промывка этих эмульсий после десенсибилизации полностью или частично восстанавливает первоначальную светочувствительность. Приведены соображения о механизме десенсибилизации.

К. Мархилевич

**40859. О мелкозернистых проявителях.** Циглер (Über Feinkornentwickler. Ziegler Günter), Bild und Ton, 1957, 10, № 12, 326—328 (нем.).

Высокое качество изображения в смысле мелкозернистости, резкости и разрешающей способности дают пленки Agfa FF 10/10° DIN. Однако их применение затруднено из-за малой светочувствительности и высокой контрастности. Хорошие результаты с такими пленками получают с проявителем состава: метол 1,2 г,  $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  45 г, вода до 500 мл (проявление 6—8 мин. при 18—19°), однако и этот проявитель требует больших экспозиций. Значительный эффект повышения чувствительности дает проявитель гипронал, для которого пленку можно экспонировать из расчета чувствительности 13—16/10° DIN (в зависимости от контрастности сюжета). Негативы получаются практически беззернистые и с необычайно высокой резкостью. Состав проявителя не приведен.

К. Мархилевич

**40860. Двухкуветное проявление и его практическое значение.** Виттенберг (Die Zweischalenentwicklung und ihre praktische Bedeutung. Wittenberg Wolf S.), Photo-Techn. und -Wirtsch., 1957, 8, № 12, XI—XV (нем.).

При подборе бумаги к негативу в соответствии с его контрастом рекомендуется применять 2-растворное проявление, которое дает возможность влиять на градацию тонов позитива и его оттенок. Для 2-растворного проявления рекомендуются комбинации готовых проявителей (П) (Agfa блантол, Agfa неутол, родинал при разведении 1:20 и 1:40, Фабер бромотон и Леонар Вигутол контрастный) и самостоятельно составляемых Agfa-108 и Agfa-20 (метологидрохиноновые), Agfa-105 (метоловый), Agfa-123 (гидрохиноновый). Приводятся рецепты последних четырех П, указываются сочетания двух П и условия их применения. В упрощенном способе «псевдодвухрастворного» проявления применяют смесь двух различных П. Особенно большое преимущество 2-растворное проявление имеет в случае съемки против света, т. е. при наличии больших контрастов объекта.

К. Мархилевич

**40861. Регулирование температуры проявителя.** Успенский А., Сов. фото, 1957, № 12, 52—53

Описание термостата для проявления и релейного устройства, обеспечивающего поддержание постоянной т-ры проявителя с точностью  $\pm 0,3\%$ .

К. Мархилевич

**40862. Проявление пленки с телевизионной записью ионами 2-валентного ванадия.** Китагава (Kitagawa Takushiro), Гидзюцу кэнкю, Techn. J. Japan Broadcast. Corp., 1957, № 32, 19—26 (японск.; рез. англ.).

При быстром проявлении сильно щел. метологидрохиноновым проявителем (П) увеличивается зернистость и понижается светочувствительность эмульсии, что в особенности недопустимо для пленки 16 мм. Большим преимуществом обладает П с ионами  $\text{V}^{2+}$ , продолжительность проявления которых 20 сек. при 15° вместо 5 мин. при метологидрохиноновом проявителе. Исходным в-вом для ванадиевого П служит  $\text{V}_2\text{O}_5$ , из которой получают соединение 4-валентного V, электролитически восстанавливаемое до соли 2-валентного V. Проявление ионами V выражается ур-нием  $\text{V}^{2+} + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{V}^{3+} + \text{Ag}$ . Ионы  $\text{V}^{3+}$  обладают очень малой проявляющей способностью, но могут быть электролитич. восстановлением снова переведены в ионы  $\text{V}^{2+}$ . Таким образом ванадиевый П легко регенерировать. Недостатком П является нестабильность вследствие окисления  $\text{O}_2$  воздуха, в связи с чем электролизер и вся система циркуляции должны быть изолированы от воздуха. Активность П с большой точностью контролируют определением его состава — на основании спектральных характеристик ионов  $\text{V}^{4+}$ ,  $\text{V}^{3+}$  и  $\text{V}^{2+}$ . Пригодность ванадиевого П для быстрого проявления пленки проверена на автоматич. проявочных машинах, однако требующих усовершенствования.

К. Мархилевич

**40863. Новые фотографические пленки Перутц.** Перомния 25 и Спид пан. Вино (Uusia filmejä Perutz Peromnia-25 ja Speed Pan. Wiio Osmo A.), Tekn. maailma, 1957, 13, № 6, 30 (финск.).

**40864. Зернистость фотографических пленок, экспонированных рентгеновскими лучами и  $\gamma$ -лучами.** Томода (Tomoda Yoshitada), Toré kōrō sikkansō хококу, Repts Govt Chem. Industr. Res. Inst., Tokyo, 1957, 52, № 3, 105—110 XI (японск.; рез. англ.). Два типа пленок для промышленной рентенографии — Дефиникс и тип М — экспонированы рентгеновскими лучами при 35 кэ и  $\gamma$ -лучами изотопа иридия  $\text{Ir}^{192}$  и проявлены метологидрохиноновыми, D-76, амидоловым и *n*-фенилендиаминовым проявителями (П). Зернистость характеризуется флуктуациями плотности, измеренными микрофотометром со целью 5  $\mu$ . При экспонировании пленок  $\gamma$ -лучами зернистость увеличена по сравнению с пленками, экспонированными рентгеновскими лучами. Амидоловый П наиболее активен при такой же зернистости изображения, как и при метологидрохиноновом П. Зернистость при проявлении *n*-фенилендиаминовым П заметно уменьшена.

К. Мархилевич

**40865. Определение тепловых и гиротермических характеристик фотоматериалов.** Лыков А. В., Полонская Ф. М., Тр. Всес. н.-и. кинофотоин-та, 1957, вып. 6(16), 5—10

Проведено исследование поля влагосодержания (BC) импульсным методом определения термофиз. характеристик для колл. тел и методом определения коэф. переноса (КП) в-ва для фотографич. желатинны (Ж) и фотографич. эмульсий. В работе использована зависимость коэф. теплопроводности ( $\lambda$ ) от BC материала. На основании результатов измерений строится кривая  $\lambda = f(u)$ , где  $u$  — BC в-ва. По этой кривой можно снять поле BC и, таким образом одновременно определить  $\lambda$ , по известному полю BC определить КП в-ва. При высоких значениях BC этот метод неудо-

бен, так как с ростом ВС зависимость  $\lambda$  от ВС снижается. Для высоких значений ВС был применен метод снятия поля ВС эталона, т. е. сплошного тела с проложенными внутри термонарами. Прибор был апробирован при определении КП. Ошибка определения не превышала 5,05%.

Г. Эштейн  
40866. **Обработка пленок с обращением Феррания-колор.**— (Processing formulae for Ferraniocolor Reversal Films.—, Photogr. J., 1957, 97, Dec., 208—209 (англ.).)

Рекомендуются следующие условия обработки пленки. 1-й проявитель: калгон 1 г,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  50 г, амидол 5 г, KBr 1 г, вода до 1 л. Дубитель  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$  56 г,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  5 г,  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$  30 г, вода до 1 л. Цветной проявитель. А. Гидроксиламинхлоргидрат 1 г, активол Н (диэтил-п-фенилдиаминхлоргидрат) 2,8 г, вода до 500 мл. Б. Калгон 2 г,  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$  65 г,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  2,5 г, NaOH 2 г, KBr 1,2 г, вода до 500 мл. Дубящий отбеливающий р-р.  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  50 г, KBr 25 г,  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$  37 г,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  5 г,  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$  30 г, вода до 1 л. Фиксаж.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  200 г, вода до 1 л. Условия обработки (при 18,3°): 1-е проявление 16—20 мин., промывка 5 мин., дубление 5—8 мин., промывка 5 мин., 2-е экспонирование 1,5 мин. (с каждой стороны пленки от лампы 100 вт, на расстоянии 30 см), цветное проявление 8—12 мин. (если вода мягкая, то после проявления обработка 2%-ным р-ром  $\text{MgSO}_4$ , 3 мин.), промывка 5 мин., фиксирование 8—10 мин., промывка 15 мин., сушка. Приводятся данные о сохранности и сроке службы р-ров.

К. Мархилевич

40867. **О характеристиках воспроизведения на цветных пленках цвета источников света различной цветовой температуры.** Мидзуэсима, Накамура (Mizushima Yojiro, Nakamura Nobuya), Tokai Kōrō sikkōsō hōko, Repts Govt Chem. Industr. Res. Inst. Tokyo, 1957, 52, № 5, 171—178, XVIII—XIX (японск.; рез. англ.).

В связи с отсутствием сведений о воспроизводимости цвета источников света различной цветовой т-ры поставлены опыты с лампами накаливания на 6 пленках негативных и позитивных. Цветовые т-ры источников света (в °К) были 2848, 2000 и 1500°; применением светофильтров достигались т-ры 4800 и 6500. Экспонирование проводили на оптич. скамье с выдержкой  $1/20$  сек. при переменном расстоянии. Величины спектрального пропускания измеряли автоматич. регистрирующим спектрофотометром; вычислены 3-цветные координаты и построена цветовая диаграмма. Приведены зависимости между цветовой т-рой и отношением плотностей для двух длин волн и между доминирующей длиной волны и цветовой т-рой. Приведены характеристич. кривые, а также величины относительной светочувствительности и коэф. контрастности.

К. Мархилевич

40868. **Цветное репродуцирование.** Лукаш Ф., Сов. фото, 1957, № 12, 47

Цветное репродуцирование картин заключается в съемке на изопанхроматич. черно-белой пленке с тремя зональными светофильтрами, проявлении метологидрохиноновым проявителем трех цветоделенных негативов и трехкратной печати с этих негативов на бумаге «Фотоцвет» со светофильтрами, применением при съемке.

К. Мархилевич

40869. **Превращение выгравированных черт в пригодные позитивы.** Дирдорф (Scribed drawings successfully transformed into effective positives. Deardorff Kenneth R.), Surveying and Mapping, 1955, 15, № 4, 433—437 (англ.).

Процесс основан на применении выгравированных на слое винилита негативных изображений превращением их в позитивные, окрашиванием и травлением выгравированных линий красящеготравляющим р-ром, под

действием которого эти линии становятся непрозрачными. Р-р для быстрого травления и окрашивания состоит из двух частей: I винилхлоридацетат 60 г, ацетон 1024 мл, циклогексанон 100 мл; после того как через несколько дней винилхлоридацетат полностью растворится, для получения черного изображения прибавляют II: гразол синий 2 GS<sup>4</sup> 22 г, гразол красный GBN<sup>4</sup> 13 г, оразол желтый G<sup>5</sup> 8 г. Для получения других цветов применяют соответствующие красители. Способ применим для картографич. целей.

К. Мархилевич

40870 Д. **Окислительно-восстановительный потенциал и проявляющее действие п-оксифенилглицина.** Веприк Я. М. Автореф. дис. канд. техн. н., Ленингр. ин-т киноинженеров, Л., 1957

40871 П. **Водоупорные слои для фотографической бумаги и их изготовление.** Григс, Сикрист (Water resistant coatings for photographic paper and method for producing same. Griggs William H., Secrist George R.) [Eastman Kodak Co.] Пат. США 2760864, 28.08.56

Для придания фотографич. бумаге свойств прочно удерживать эмульсионный слой, поглощать относительно небольшое кол-во воды и обрабатывающих р-ров, не адсорбировать красителей, допускать перенос изображения, находящегося в желатиновом слое, на бумажную основу наносят смесь двух смол, образующих прозрачную водоупорную пленку. Эта смесь состоит из мягкой смолы, образованной полимеризацией стирола с бутадиеном, и твердой полистироловой смолы. Пример. На ролик бумажной основы (12,2 кг, 93 м<sup>2</sup>) с лицевой стороны наносят два желатинобаритовых (1:9,6) слоя по 20 г/м<sup>2</sup>. Затем один слой (20 г/м<sup>2</sup>) из смеси полистироловой смолы и стирол-бутадиеновой смолы наносят на лицевую сторону баритованной основы. Слой смолы после сушки проходит перед батареей «инфракрасных» нагревателей с такой скоростью, что у последнего нагревателя бумага имеет т-ру 160°. После этого на лицевую сторону наносят в кол-ве 1,5 г/м<sup>2</sup> слой из равных вес. частей вышеуказанной смеси смол и желатины для предотвращения блокирования между слоями лицевой и обратной сторон и выполнения роли связующего подслоя между слоем смол и эмульсионным слоем. Этот подслой тоже нагревают, как было указано выше. Затем слой из той же смеси в-в двух слоев, в кол-ве 20 г/м<sup>2</sup>, наносят на обратную сторону и нагревают, как указано выше. На изготовленную бумажную подложку наносят эмульсионный слой. После нормальной фотографич. обработки и промывки избыток воды удаляют губкой или полотенцем и получают отпечаток достаточно сухим. В отношении удержания влаги, хим. в-в из обрабатывающих р-ров, а также сохранения размеров, результаты применения новой бумаги лучше результатов с водоупорными бумагами, полученными с применением соединений целлюлозы.

К. Мархилевич

40872 П. **Фотографическая бумага и метод ее изготовления.** Григс, Стейл (Light sensitive photographic paper and method for its production. Griggs William H., Staehle Henry C.) [Eastman Kodak Co.] Пат. США 2756150, 24.07.56

Применение смолы в сочетании с баритовым слоем увеличивает гибкость и влагоустойчивость и уменьшает скручиваемость фотографич. бумаги (ФБ). Недостаток по сравнению с бумагами на баритожелатиновом слое выражается в возможности миграции частиц галоидного серебра и образовании черных точек, а также недостаточной прочности держания эмульсионного слоя на подложке. Способ изготовле-



ния гляцевой быстро обрабатываемой ФБ без черных точек с прочной адгезией эмульсионного слоя включает нанесение на баритованную подложку защитного от миграции галоидного серебра слоя, содержащего смолу. Для получения гляцевой поверхности защитный слой желатины и стиролбутадиеновой смолы наносят на бумагу, приводят его в контакт с отполированной поверхностью барабана, вала или ленты, нагретой до  $\approx 71^\circ$ , и отделяют от нее после потери слоев пластичности. Для обеспечения быстрой обработки баритованную бумагу покрывают дисперсией полистироловой смолы (1,5—3 г на 1 м<sup>2</sup>) и подвергают горячей обработке при 135—160°. Затем наносят (1,5—3 г на м<sup>2</sup>) слой полистирола, стиролбутадиенового сополимера, желатины и воды или слой из полистирола, сополимера винилхлорида — винилиденхлорида и желатины. Если после нанесения защитного слоя применяют глянцевание, желательно вводить в-во, облегчающее отделение бумаги от барабана, напр. олеат  $\text{NH}_4$ , стеарат  $\text{Na}$ . Пример. На рулон бумаги (13 кг, 400 м<sup>2</sup>) наносят слой (50 г на 1 м<sup>2</sup>) состава: бланкфикс, полученный осаждением углекислого бария, 1000 г; стиролбутадиеновая (60:40) смола в воде, 75 г сухого в-ва; желатина 75 г; вода до необходимой вязкости. Слой сушат нагреванием до 150—180° в течение 5—10 сек. и каландрируют. Затем на часть поверхности наносят (3 г на 1 м<sup>2</sup>) слой состава: желатины 100 г, воды — до требуемой вязкости. Если на подложку с баритосмоляным слоем нанести мелкозернистую галоидосеребряную эмульсию, то после нескольких дней обычного хранения на участке без защитного слоя при обычной обработке обнаруживают черные точки. На участке с защитным слоем даже после 16 дней хранения при 49° и 35%-ной относительной влажности и при жестких условиях обработки (5 мин., 32°) черных точек не получается; эмульсионный слой хорошо держится на участке с защитным слоем и плохо — на участке без защитного слоя.

К. Мархилевич

**40873 П.** Способ защиты поверхностей фотографических слоев. Дитрих (Verfahren zum Schützen der Oberflächen photographischer Schichten. Dietrich Kurt) [Ernst Leitz G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 967303, 31.10.57

В связи с недостатками защитных слоев фотографич. материалов, а именно недостаточными постоянством и прочностью таких слоев, предложено получать их напылением. Особенно пригодны для этой цели галоидные соединения элементов II, III и IV групп периодической системы элементов, включая лантаниды, а также труднорастворимые в воде фторсодержащие двойные соединения — кислородные соединения и фтористые соли, которые после напыления превращаются во фторокиси и окиси. Для этой же цели подходят металлоорганич. соединения типа ангидридов металлосодержащих жирных к-т с элементами IV группы, в особенности ангидрид кремниймуравьиной к-ты и соответствующие соединения титана. Полученные защитные слои отличаются большой прочностью. Способ имеет особо важное значение при изготовлении измерительных шкал фотографич. способом.

К. Мархилевич

**40874 П.** Способ обработки отходов пленок и их применение. Кенель (Procédé de traitement des déchets de films ou autres et ses applications. Quesnel Georges). Франц. пат. 1120815, 13.07.56

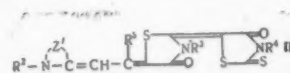
Отходы пленок из триэфиров целлюлозы (ТЦ) удалением целлюлозных лаков и деэтерификацией превращают в продукты, легко растворимые в ацетоне и пригодные в качестве термопластов после соответствующей пластификации. Отходы с целью увеличения их поверхности измельчают и обрабатывают спир-

том в присутствии катализатора. Увеличения поверхности пленки можно достичь 2 способами. В первом растворяют отходы пленки в одном р-рителе и осаждают ТЦ смешением р-ра с органич. жидкостью, не являющейся р-рителем ТЦ. После фильтрации или декантации получают губчатую массу ТЦ. Активность р-рителей увеличивают добавлением спирта. Р-рителями и осадителями могут быть соответственно хлористый метилен и толуол; хлороформ и ксилол; хлороформ с 10% спирта и трихлорэтилен; циклогексанон и гексан; уксусная к-та и вода; 1,3-диоксан и толуол. Во втором случае растворяют пленку в р-рителе, затем р-ритель отгоняют или удаляют паром при перемешивании и получают мелкий порошок. В качестве катализаторов применяют: соляную, серную и фосфорную к-ты, бензолсульфокислоту, толуолсульфокислоту. В качестве спиртов применяют метанол, этанол, пропанол, бутанол. Пример. В малаксер Вернера с регулируемым нагревателем, герметич. крышкой и дистилляционной колонкой загружают хлористого метилена 360 л, спирта 40 л, отходов триацетной пленки 200 кг и приводят малаксер в действие. По истечении часа получают гомог. массу и постепенно нагревают при перемешивании, поддерживая т-ру  $< 100^\circ$  для отгонки хлористого метилена. Дистилляцию считают законченной, когда в аппарате остается тонкий порошок. Этот порошок помещают в аппарат, снабженный дистилляционной колонкой с дефлегматором. В аппарат наливают 400 л  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , 20 кг  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 2 кг толуолсульфокислоты и 1 кг додецилбензолсульфокислоты. Приводят в действие мешалку и нагревают, чтобы в верхней части колонки т-ра была от 65 до 75°. Р-цию прекращают, когда отогнано 60 л. Реакционный сосуд содержит ацетат целлюлозы, этиловый спирт с растворенными катализаторами, малое кол-во нитроцеллюлозы и  $\approx 22$  кг пластификатора трифенилфосфата. Отжиманием отделяют ацетат целлюлозы от жидкости. Повторяют цикл операций 4—5 раз. Спирт регенерируют дистилляцией, а пластификатор очищают кристаллизацией. Способ позволяет регенерировать из отходов целлюлозных пленок ценный продукт для изготовления термопластов и пластификаторы пленки с получением сложных эфиров, используемых в качестве р-рителей.

К. Мархилевич

**40875 П.** Сенсibilизированные фотографические эмульсии (Sensitized photographic emulsions) [Kodak, Ltd.]. Англ. пат. 725387. 2.03.55

Сенсибилизация мезозамещенными карбоцианинами ф-лы  $[\text{RZ}=\text{CH}-\text{C}(\text{R}')=\text{CH}-\text{ZR}]\text{X}^-$  (I) может быть усилена добавлением небольших кол-в 3-ядерных мероцианинов ф-лы (II), где R — алкил; R' — алкил или



арил; R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> и R<sup>4</sup> — одинаковые или различные алкилы; R<sup>5</sup> — H, алкил или арил; Z — остаток бензтиазола, бензселеназола или 4,5-бензобензтиазола; Z' — атомы для построения остатков бензтиазола или 4,5-бензобензтиазола; X — анион. Краситель вводят в эмульсии вместе или поочередно в виде р-ров в  $\text{CH}_3\text{OH}$ : I в кол-ве 0,02—0,2 г, а II — в кол-ве 0,001—0,5 г на моль галоидного серебра, причем отношение II к I изменяется от 1:100 до 1:2. В примере приведены величины чувствительности и контрастности эмульсий, полученные за красным и желтым светофильтрами и без светофильтра для следующих I, II и их смесей. I (а) Z — 4,5-бензобензтиазол, X — Br, R — метил, R' — фенил; (б) R<sup>1</sup> — этил; (в) R и R<sup>1</sup> — этил; (г) Z — бензтиазол, R — метил, R' — этил, X — J; (д) Z — 4,5-бензобензтиазол, R — этил, R' — фенил, X — Br; (е) Z — бензселеназол, R — метил, R' — фенил, X — Br; (ж) Z — 5-хлор-

бензтиазол, R и R' — этил, X — Br; (з) Z — 5-хлорбензселеназол, R — этил, R' — фенил, X — J; II (и) Z' — 4,5-бензобензтиазол, R<sup>2</sup> — этил; R<sup>3</sup> и R<sup>4</sup> — β-метоксиэтил, R<sup>5</sup> — этил; (к) Z' — бензтиазол, R<sup>2</sup> и R<sup>3</sup> — этил, R<sup>4</sup> — карбэтоксиметил, R<sup>5</sup> — H; (л) Z' — 4,5-бензобензтиазол, R<sup>2</sup> — этил, R<sup>3</sup> и R<sup>4</sup> — β-метоксиэтил, R<sup>5</sup> — фенил, и смеси: аи, би, ви, ги, ди, жи, гк, ек, гл и ел. Применение смесей дает по сравнению с I увеличение чувствительности за красным светофильтром на 5—70%, а в случае красителей (д) и (е) — до 200%.

Н. Спасокукоцкий

40876 II. Способ повышения оптической сенсibilизации псевдоцианиновыми красителями. Дитерле, Марейс (Verfahren zur Steigerung des optischen Sensibilisierungsvermögens von Pseudocyaninfarbstoffen. Dieterle Walter, Mareis Alfons) [Agfa A.-G. für Photofabrikation]. Пат. ФРГ 943208, 17.05.56

Сенсибилизирующее действие псевдоцианиновых красителей значительно повышается при добавлении стирильных арилбутадиеновых соединений ф-лы A—(CH=CH)<sub>2</sub>—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—N(R<sup>1</sup>)(R<sup>2</sup>)-n, где A — гетероцикл. остаток, напр. бензтиазола, R<sup>1</sup> и R<sup>2</sup> — одинаковые или различные алкильные группы. Пример. К 1 кг галлодосеребряной эмульсии средней чувствительности прибавляют 30 мг сенсибилизатора, напр. 1,1'-диэтил-2,2'-хиноцианиниды (I) (также 1,1'-диэтил-5,6-бензо-6'-метил-2,2'-хиноцианиниды, 3,1'-диэтил- или селена-2'-хиноцианина (II), а также 6'-метоксипроизводного II) и 2 мг несенсибилизирующего в-ва 2-(n-диметиламинофенилбутадиенил)-бензтиазола или 2-(n-диметиламиностирил)-6,7-бензобензтиазола (в р-ре CH<sub>3</sub>OH, 1:1000). При введении красителя I получают эмульсию с зоной сенсibilизации от 520 до 600 мμ с максимумом при 580 мμ. Н. Широкова

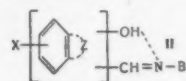
40877 II. Способ сенсibilизации галлодосеребряных эмульсий. Шнейдер, Бауэр, Ристер (Verfahren zur Sensibilisierung von Halogensilberemulsionen. Schneider Wilhelm, Bauer Fritz, Riester Oskar) [Agfa A.-G. für Photofabrikation]. Пат. ФРГ 945005, 28.06.56

Полиметиновые красители (ПК) получают нагреванием N-алкил-2-формилметиленовых производных гетероциклич. оснований с динитрилом малоновой к-ты в смеси C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub> и (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O. ПК очищают кристаллизацией из CH<sub>3</sub>OH и применяют в качестве сенсibilизаторов хлор- и бромосеребряных эмульсий. Приведено 12 примеров красителей и их максимумов сенсibilизации (λ<sub>м</sub>): 1,3,3,5-тетраметил-2-γ,γ-дицианаллиденидолин, 490; 1,3,3-триметил-5-метокси-2-γ,γ-дицианаллиденидолин, 505; 1,3,3-триметил-5-фенил-2-γ,γ-дицианаллиденидолин, 495; 2-γ,γ-дицианаллиден-3-этилбензтиазолин, 500; 5,6-диметилпроизводное, 485; 2-γ,γ-дицианаллиден-4,5-дифенилтиазолин, 500; 2-γ,γ-дицианаллиден-3-этилбензселеназолин, 510; 5,6-диметилпроизводное, 490; 5-метоксипроизводное, 510; 1-этил-2-γ,γ-дицианаллидентидигидрохинолин, 550; 3,5-диметил-2-γ,γ-лицианаллидентидиозолин (1,3,4), 455; 3-этил-5-фенил-2-γ,γ-дицианаллидентидиозолин (1,3,4), 490. Н. Широкова

40878 II. Светочувствительный материал, содержащий желтый нефлуоресцирующий краситель. Тулагин (Photographically sensitive element containing yellow non-fluorescing dyes. Tulagin Vsevolod) [General Aniline and Film Corp.]. Пат. США 2750291, 12.06.56

Для фильтровых и противоореальных слоев в фотографических, в частности цветных, материалах применяют желтые шиффы основания (I), не диффундирующие в слоях, необратимо разрушающиеся при обработке и не флуоресцирующие при облучении синими лучами. I являются продуктами р-ции о-оксиальдегидов и перипроизводных 1-нафтиламина строения

(X)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OH)(o-CH=N-B) (II), где OH-группа расположена в орто-положении к азометиновой связи



(образуется водородная связь между атомами N и O); X—H, алкил, оксипроизводных 1-нафтиламина строения (X)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OH)(o-CH=N-B) (II), где OH-группа расположена в орто-положении к азометиновой связи

Гетероцикл. кольцо с конъюгированной ненасыщ. системой; B — нафтил, атом C которого в положении 1 связан с атомом N азометиновой связи и атом C в положении 8 замещен галогеном, алкилом, алкокси-, SO<sub>3</sub>H-, COOH-, CN- или NO<sub>2</sub>-группой. Для получения I к р-ру 1 моля К-соли 5-формил-6-оксинафталин-2-сульфокислоты II в миним. кол-ве кипящей CH<sub>3</sub>COOH прибавляют 3 моля C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N и несколько менее 1 моля 1-аминонафталин-8-сульфокислоты (III), кипятят 3—5 мин. и добавляют большое кол-во эфира. Краситель отделяют фильтрацией, промывают ацетоном и применяют без очистки. Аналогично получают I из II и 1-амино-8-хлорнафталин-6-сульфокислоты, из 2-окси-1-нафталяльдегида и III, из II и 1-амино-8-нафтольной к-ты. Для получения слоя к водн. р-ру I (с небольшой добавкой C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N) медленно при перемешивании приливают 10%-ный водн. р-р (напр., желатин) и наносят на подложку. Для разрушения I слой обрабатывают р-ром, содержащим гидроксиламин, гидразин, семикарбазид или их соли, или фиксажем, содержащим амин, напр., состава: тиосульфат Na 200 г, метабора Na 25 г, этаноламин 15 мл, вода до 1 л.

С. Бонгард

40879 II. Светочувствительный диазотипный материал. Косалек, Сьюлик (Light sensitive diazotype material. Kosalek Joseph F., Sulich John, Jr) [General Aniline & Film Corp.]. Пат. США 2746863, 22.05.56

В качестве связующей среды светочувствительного слоя диазотипных материалов применяют поливиниловый эфир (I) с мелкодисперсной Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Кроме I, напр. поливинилацетата, поливинилхлорида, могут применяться сополимеры (II) винилового эфира (винилхлорида, винилацетата) с виниловыми соединениями, полимеризующимися с этими эфирами, напр. акриловой к-той, стиролом и др. В таких II содержание винилового эфира составляет 10—40 вес.%. I и II применяют в форме водн. дисперсий, с содержанием твердых в-в 40—50%. I в таких дисперсиях должны или иметь заряд катиона, или быть неионизированными. Если I имеет отрицательный заряд, то он образует осадок вследствие взаимодействия с компонентой, и такой I не пригоден. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> может быть колл. или же, что лучше, грубодисперсной с размерами зерен от 1 до 5 μ. В качестве светочувствительных в-в применяют обычные диазониевые соединения; наиболее подходящи — диазопроизводные N,N-замещ. n-фенилендиаминов. Компоненты применяют также обычные, напр. 2,5-ксиленол, 2,3-диоксинафталин, 1,8-диоксинафталин, резорцин. Сенсibilизирующий р-р, кроме полимера, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и диазосоединения, может содержать в-ва, обычно применяемые при изготовлении диазотипных материалов: соли металлов для усиления изображения, стабилизаторы (тиомочевину), к-ты в качестве замедлителей, в-ва, смачивающие и ускоряющие образование азокрасителей. Пример. На бумагу наносят сенсibilизирующий р-р состава: вода 60 мл, этиленгликоль или глицерин 5 мл, изопропиловый спирт 1 мл, лимонная к-та 5 г, ZnCl<sub>2</sub> 5 г, N-β-оксиэтил-N'-аллилтиомочевина 2,5 г, 2,5-диоксинафталин-6-сульфокислота 4 г, двойная



соль  $ZnCl_2$  и 4- $N,N$ -диэтиламинобензолдиазонийхлорида 2 г,  $Al_2O_3$  (1—5  $\mu$ ) 6 г, 50%-ная водн. суспензия поливинилацетата катионного типа 3 мл, сапонин 0,1 г, вода до 100 мл, и сушат. Отпечатки имеют повышенную плотность по сравнению с отпечатками на бумаге, изготовленной без  $Al_2O_3$ . Если исключить поливинилацетат, то уменьшается плотность и контрастность изображения.

К. Мархилевич

**40880 П. Светочувствительный материал для диазотипии.** Зюс, Вернер, Ветлауффер (Lichtempfindliches Material für die Diazotypie. Süs Oskar, Werner Georg, Wettlaufer Willy) [Kalle & Co. A.-G.] Пат. ФРГ 964290, 23.05.57

Светочувствительное диазосоединение (Д) для нового диазотипного материала получают из  $n$ -фенилендиамин с третичной аминогруппой. Хорошие результаты получают при использовании Д ф-лы  $n-XN_2-C_6H_3-$

(Y)-N-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-n (I), где X — анион, Y — H или галогид, алкил или оксисиланная группа. В зависимости от азосоединения, вводимых в применяемый для приготовления слоя р-р Д  $n$ -диазофенилтиоморфолиновых производных (2-компонентный диазотипный материал) или навесимых с проявителем на экспонированный материал (однокомпонентный диазотипный материал), получают светоконии с интенсивными синими, коричневыми или желтыми тонами. Большое значение имеет кроющая способность получаемых желтых и желто-коричневых красителей в отношении крайних УФ-лучей. Получаемые светоконии на прозрачных бумагах могут служить промежуточными оригиналами для копирования на диазотипной бумаге. Предлагаемые светочувствительные Д имеют преимущество перед Д из  $N$ -аминофенилтиоморфолинов в отношении нанесения их р-ров в органич. р-рителях на гидрофобные подложки, напр. ацетилцеллюлозную, вследствие чего улучшается контраст изображения. К Д ф-лы I относятся соли диазония, двойные соли  $N$ - $n$ -диазофенилтиоморфолина и Д, содержащие в бензольном ядре алкильные и оксисиланские группы и атомы галогена. Пример. Растворяют в 50 мл воды 1 г борофтористоводороднокислой соли Д из  $N$ -4'-аминофенил-(1')-тиоморфолина, 2 г лимонной к-ты, 1 г сульфата алюминия, 2,5 г тиомочевина, 1,5 г борной к-ты и 0,5 г моно- $\beta$ -оксипропилового эфира пирокатехина и наносят р-р на прозрачную бумагу с одной стороны. Приготовленная таким образом бумага после экспонирования под прозрачным оригиналом и проявления  $NH_3$ -газом дает контрастные коричневатые-желтые копии, пригодные в качестве промежуточных оригиналов. Описан способ получения борофтористоводороднокислой соли  $N$ -4'-диазофенил-(1')-тиоморфолина.

К. Мархилевич

**40881 П. Способ изготовления диазотипного материала.** Сюлик, Фредерик (Verfahren zur Herstellung von Diazotypiematerial. Sulich John, Frederick Joseph E.) [General Aniline & Film Corp.] Пат. ФРГ. 1002623, 25.07.57

Если на бумагу нанести мелкодисперсный кремнезем (I) с частицами от 0,1 до 10  $\mu$  (предпочтительно от 2 до 4  $\mu$ ) с гидрофильным связующим в-вом (II), реагирующим с азосоединением, и после сушки для сенситизации обработать р-рами азосоединения (III) и диазосоединения (IV), то получается влагостойчивый материал, дающий резкие изображения повышенной плотности с неокрашенным фоном и хорошей сохраняемостью. В качестве II применяют естественные и синтетич. азотсодержащие полимеры, напр. казеин, клей, растворимый в щелочах белок (белок сои), желатину и водорастворимые продукты конденсации низших альдегидов (НСОН) с органич. основаниями, напр. дициандиамином, гуанидином, гуанилмо-

чевиной, бигуанидином и меламинам. Эти II соединяются с III и фиксируют их, а также образующиеся из них красители. Отношение I к II важно для плотности изображения и может изменяться от 1:1 до 3:1. Проявление для образования азокрасителя производят при помощи аммиака. В качестве IV применяют диазотированные производные  $n$ -фенилендиамина. В качестве III применяют фенолы, нафтолы и энольные соединения, напр. пиразолоны или ацилацетариллиды. III и IV могут наноситься в виде водн. р-ров на поверхность подложки с I и II одновременно или последовательно. Р-ры III и IV содержат стабилизирующие в-ва, напр. лимонную и винную к-ты, и соли, напр.  $ZnCl_2$ ,  $CdCl_2$  и антиоксиданты (тиомочевину или тиозинамин) для повышения стабильности изображения и другие добавки. Пример. Бумагу покрывают суспензией I (обезвоженный силикат) в водн. р-ре пленкообразующей смолы, продукта конденсации дициандиамида,  $NH_4Cl$  и  $НСОН$  (при мол. соотношении 0,6:0,3:1) в конц. водн. р-ре при 80—100°. Весовое отношение I и II равно 5:4; общая конц-ия I и II в водн. суспензии от 5 до 17,4%. Сенситизирующий р-р получают растворением в 60 мл воды с добавлением воды до 100 мл: 1,8 г двойной соли  $ZnCl_2$  и  $N,N$ -диэтиламин- $n$ -диазонийхлорида, 0,4 г резорцина, 1,6 г 2,3-диоксинафталин-6-сульфокислоты, 5,5 г этиленгликоля, 0,8 г изопропанола, 6,5 г лимонной к-ты, 5 г  $ZnCl_2$ , 0,1 г сапонина. Бумагу с нанесенным слоем сушат при неактивном свете. После печати с позитива получают позитивное черное изображение из азокрасителя на белом фоне с плотностью, превышающей на 25—30% плотность изображения на бумаге без I и II.

К. Мархилевич

**40882 П. Способ получения цветного фотографического изображения цветным проявлением.** Хюниг (Verfahren zur Herstellung farbiger photographischer Bilder durch chromogene Entwicklung. Hünig Siegfried) [Dr. C. Schleussner Fotowerke G. m. b. H.] Пат. ФРГ 963297, 2.05.57

См. пат. ГДР 12075, РЖХим, 1957, 75532.

И. Соловьева

**40883 П. Изображения с повышенной пластичностью, устройство и способ их получения.** Монтебелло (Bilder mit erhöhter Plastic, Vorrichtung und Verfahren zu ihrer Herstellung. Montebello Roger Lannes de). Пат. ФРГ 924670, 7.03.55

Предложен способ и устройство, с помощью которых плоские изображения пространственных предметов дают возможность получить впечатление повышенной пластичности, а также восприятие глубины и расположения предметов в пространстве. Процесс складывается из съемки, проявления изображений и их рассматривания. Первая стадия характеризуется определенным расположением и особым освещением деталей объекта съемки, причем последовательно делается ряд снимков с большой скоростью. Вторая стадия состоит в получении исходного черно-белого негатива, ряда цветных негативов или многоцветных изображений, а также объединенных изображений. Третья стадия заключается в способе рассматривания с применением спец. устройства и различных источников света для создания пластичности. Способ основан на том положении, что разница во впечатлениях, получаемых при рассматривании плоского изображения 3-мерного предмета и самого предмета, не обуславливается исключительно стереоскопич. эффектом, но существенным образом зависит от различий в яркости частей предмета или многих предметов и соответствующих частей изображения.

К. Мархилевич

**40884 П. Способ ретуши негативов для способа глубокой печати.** Хёнг (Verfahren zur Retusche von Negativen oder Teilfarbennegativen für das Tiefdruck-

ckverfahren. Höng Alois) [Reprotechnik-Farbstudio Fritz Weitpert]. Пат. ФРГ 963216, 2.05.57

В способе глубокой печати получают негатив объекта; при многоцветной печати для каждой краски (желтой, голубой и пурпурной) получают три цветоделенных негатива. Эти негативы перед получением диапозитива тщательно ретушируют для удаления излишних контуров и некоторых участков изображения. Исправляемые участки должны иметь плотность, выравненную по отношению к рядом расположенным участкам. Отдельные негативы покрывают защитным прозрачным, но нерастворимым в воде слоем коллодия или синтетич. смолы, напр. нитролака. На этот слой наносят светочувствительный слой, напр. AgBr-эмульсию и через негатив, т. е. со стороны стекла, экспонируют. Необходимо, чтобы эмульсионный слой и в дальнейшем не растворялся в растворе защитного слоя и не действовали на него. Коллоидный слой нельзя применять, если используется коллоидная эмульсия. В результате проявления за нежелательно малыми плотностями негатива образуются почернения, которые подвергают ослаблению до выравнивания с окружающими участками.

К. Мархилевич

### ВЗРЫВЧАТЫЕ ВЕЩЕСТВА. ПИРОТЕХНИЧЕСКИЕ СОСТАВЫ. СРЕДСТВА ХИМИЧЕСКОЙ ЗАЩИТЫ

Редактор М. С. Фишбейн

40885 К. Пороха и взрывчатые вещества [Учебник для технол. специальностей вузов]. Изд. 2-е, переработ. Горет А. Г. М., Оборонгиз, 1957, 187 стр., илл., 5 р. 70 к.

40886 К. Теория и технология промышленных взрывчатых веществ [Учебник для техникумов]. Яременко Н. Е., Светлов Б. Я. М., Промстройиздат, 1957, 240 стр., илл., 6 р. 80 к.

40887 П. Новые азотнокислые эфиры и способы их получения. Дессен (Nouveaux esters nitriques et leur procédé de fabrication. Desseigne Gérard [Etat Francais, représenté par le Secrétaire d'Etat à la Défense et aux Forces armées (Direction des Poudres)]. Франц. пат. 1427647, 20.12.56

Описаны способы получения азотнокислых эфиров ф-л  $\text{NO}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CHONO}_2$  и  $\text{CH}_3\text{NO}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CHONO}_2$ . 68 г оксизтил-3-оксипропандиола-1,2, полученного конденсацией гликоля с эпихлоргидрином, постепенно вносят при 20° в 232 г кислотной смеси, состоящей из 48,6%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 48,8%  $\text{HNO}_3$  и 2,6%  $\text{H}_2\text{O}$ . По окончании р-ции отделяют отработанную к-ту, после чего продукт нитрации промывают водой, 2%-ным р-ром  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и высушивают в вакууме. Получают 122,6 г азотнокислого эфира (N 15,5%) с выходом 90,4%. Стойкость по пробе Абеля свыше 25 мин. Приведены еще 2 примера. Полученные соединения могут применяться в качестве взрывчатых в-в, желатинизаторов и т. п. М. Фишбейн

40888 П. Упаковка азотсодержащих взрывчатых веществ. Уайтхед (Packaging nitrogen-containing explosives. Whitehead William) [Celanese Corp. of America]. Пат. США 2770195, 13.11.56

Для предотвращения выделения из азотсодержащих взрывчатых в-в окислов азота при соприкосновении с водой рекомендуется упаковывать их при длительном хранении в мешки из текстильных тканей, пропитанных дифенилэтилендиамином, препятствующим разложению.

М. Фишбейн

40889 П. Способ уплотнения рыхлых порошков. Саймонсон (Method of compacting light powders. Simonson Louis O. [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2749051, 5.06.56

Предложен способ уплотнения рыхлых пирофорных порошков (алкилксантатов щел. металлов с насыпным весом 0,24—0,32 г/см<sup>3</sup>) путем их прессования с 0,5—10% цемента (напр., тетрагидрофурана, метилового или этилового сп.), сначала в течение 1—5 сек. при давл. 21—70 кг/см<sup>2</sup>, а затем при 35—105 кг/см<sup>2</sup>. Порошок после уплотнения приобретает насыпной вес 0,64—0,96 г/см<sup>3</sup>. Приведена схема применяемого аппарата.

В. Кушаковский

### ПЕРЕРАБОТКА ТВЕРДЫХ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ

Редакторы И. Ф. Богданов, М. О. Хайкин

40890. О происхождении углей. Дьюлан (A szénről. Gyulay József), Magyar energiagazd, 1955, 8, № 1, 30—35 (венг.)

40891. Физико-химическое исследование процесса образования гуминовых кислот. 2—3. Спектры поглощения гуминовых кислот. Кумада. 4. Искусственные гуминовые кислоты. Кумада, Миядзато. 5. Спектры поглощения гуминовых кислот. 6. Элементарный состав гуминовых кислот. 7. Сравнение гуминовых кислот, полученных при различных методах экстракции. 8. Изменение некоторых свойств кислот в процессе гумификации. Кумада (Kumada Kyoichi, Miyazato Sunao), Нихон додзёхирёгаку дзасси, J. Sci. Soil and Manure, Japan, 1955, 25, 217—221; 263—267; 26; № 1, 5—10; № 3, 97—100; № 5, 179—182; № 6, 231—234; № 8, 287—290 (японск.; рез. англ.)

Часть 1 см. Bull. Physiograph. Sci. Res. Inst. Tokyo Univ., 1951, № 9, 6—10

40892. Об изменении качества угля в зависимости от характера месторождения. Мерман (De invloed op het bovengrondse bedrijf ten gevolge van de kwaliteitsverandering in de opgevoerde kolen. Meerman P. G.), Geol. en mijnbouw, 1955, 17, № 10, 237—247 (гол.; рез. англ.)

Библ. 31 назв.

А. В.

40893. Топливо и энергетика в Англии. Часть 2, 3. Николс (Fuel and power in Great Britain. Part. 2, 3. Nicholls C. M.), Industr. Chemist, 1955, 31, № 367, 389—394; № 368, 435—442 (англ.)

Часть 1 см. РЖХим, 1957, 52133.

40894. Состав угля. Сопоставление данных, полученных методами органической химии, с результатами изучения поглощения света в инфракрасной части спектра. Драйден (La constitution de la houille une comparaison des conclusions tirées des methodes de chimie organique avec celles tirées des spectres d'absorption infrarouge. Dryden I. G. C.), Ann. mines Belgique, 1955, № 5, 844—845 (франц.)

40895. Описание ультра-тонкой структуры углей на основе их молекулярных свойств. Бонд (Description de la structure ultra-fine de charbons basée sur leurs propriétés de tamisage moléculaire. Bond R. L.), Ann. mines Belgique, 1955, № 5, 863—864 (франц.)

40896. О структуре лигнита и полукокка из него и форме связи воды в них. Буймович (Wasserbindung und Struktur von Lignit und seinem Schmelkokk. Buimovici Dori), Freiburger Forschungsh., 1957, A73, 118—159 (нем.)

Изучены изотермы упругости водяного пара над тремя образцами лигнитов (Л) из РНР и полукоксов из них при t-рах 0° и 20°. Отмечается роль окислов, образующихся на поверхности полукоксов во время их охлаждения. Необратимость процесса выделения полукоксом поглощенной воды объяснена хим. р-цией между водяным паром и окислами с образованием



гидратов. По данным десорбции рассчитана истинная теплота испарения воды из Л и полукоксов, сильно возрастающая по мере снижения их влажности, причем больше у Л. При полукоксовании структура Л изменяется мало. Склонность полукоксов к самовоспламенению объясняется не специфич. их свойствами, а повышенной конц-ией на их поверхности кислорода в виде окислов. Адсорбция водяного пара на поверхности окислов служит первым возбуждающим фактором процесса самовоспламенения Л и особенно полукоксов.

Н. Гаврилов  
40897. Химия бурых углей. I. Кислородсодержащие функциональные группы в бурых углях Виктории [Австралия]. Брукс, Стернхелл (Chemistry of brown coals. I. Oxygen-containing functional groups in Victorian brown coals. Brooks J. D., Sternhell S.), Austral. J. Appl. Sci., 1957, 8, № 3, 206—221 (англ.)

В углях 4 пластов (С 68—70; Н ~ 5; О 23—25%) определено содержание групп COOH, OH, OCH<sub>3</sub> и CO различными методами. Точность ацетатного обменного метода определения групп СО подтверждена опытами этерификации. Баритовый метод определения общей кислотности дает точные результаты при работе в токе N<sub>2</sub>. Кол-во OH-групп, найденных ацелированием, совпало с кол-вом фенольных OH, что указывает на отсутствие спиртовых OH. Из общего кол-ва О в углях на активные группы приходится 70—80%. При нанесении данных элементарного состава углей на диаграмму, построенную в координатах Н/С и О/С, установлено родство изученных углей с лигнином. Выказано сомнение в существовании в бурых углях гуминовых к-т как особого вида хим. в-ва. А. Шахов

40898. Механизм окисления углей по данным исследования продуктов окисления. Мукхерджи, Бховмик, Лахири (Mechanism of oxidation of coal with special reference to the products of oxidation. Mukherjee P. N., Bhowmik J. N., Lahiri A.), Fuel, 1957, 36, № 4, 417—422 (англ.)

Образцы угля окисляли воздухом при 200° в течение 300 час. В растворимой и нерастворимой в щелочах фракциях окисленного угля определяли элементарный состав, распределение групп OH и COOH, ионообменную способность и пр. Найдено, что при окислении углей с низкой степенью углефикации образуются преимущественно группы COOH, а с высокой — оба вида групп. В ходе окисления наблюдалась деградация гуминовых к-т с уменьшением мол. веса, основности и пр. Растворимость окисленного угля в щелочах определяется содержанием COOH-групп и величиной элементарной частицы. А. Шахов

40899. Изменение химического состава торфа и роль железа при его саморазогревании. Стрелков С. С., Малышев К. И., Тр. Всес. н.-и. ин-та торф. пром-сти, 1957, вып. 15, 23—35

Основные изменения в хим. составе торфа при саморазогревании можно охарактеризовать как гидролитич. распад полисахаридов, осложненный протекающими синтетич. р-циями, — процесс, в котором принимают участие зольные элементы. При саморазогревании торфа непрерывно увеличивается кол-во негидролизующих в-в, усиливается способность минер. части торфа, в первую очередь железа, к извлечению водой при кипячении. В греющемся торфе протекает образование перекисей; распадаясь под каталитич. воздействием металлов, прежде всего из группы Fe, перекиси, по-видимому, обуславливают самовоспламенение в результате саморазогревания торфа.

Г. Марголина  
40900. Термографическое изучение тепловых эффектов распада торфа. Сообщение I. Филимонов В. А., Тр. Моск. торф. ин-та, 1957, вып. 6, 123—135

Установлены оптимальные условия термографич. исследования торфа (Т); тонко измельченный образец Т высушивается до постоянного веса в условиях, исключающих окисление, и брикетирован при давл. до 1000 кг/см<sup>2</sup> для удаления газовой фазы; скорость нагрева 1 град/мин (величина навески 20 г) или 3 град/мин при навеске 3 г. Разложение органич. массы Т с поглощением тепла начинается при 140—150° и идет до т-ры 170—190°. При 230—250° наблюдается экзотермич. эффект, продолжающийся до 380—400°. В интервале от 440—460° до 540—580° наблюдается 2-й экзотермич. эффект и от 730 до 760° — 3-й. При 800—810° отмечен эндотермич. эффект. Характер 1-го и 2-го экзотермич. эффектов зависит от природы Т. С увеличением степени разложения Т экзотермич. разложение его начинается при более высоких т-рах.

М. Пасманник  
40901. Исследование структуры торфяных битумов и восков методом рентгенографического анализа. Волярович М. П., Гусев К. Ф., Тр. Моск. торф. ин-та, 1957, вып. 6, 53—60

В рентгеновской камере с большой разрешающей силой получены рентгенограммы (Р) битумов и восков, извлеченных из торфа бензолом и спирто-бензолом. Установлена идентичность Р битумов и восков с Р n-парафиновых углеводородов нефтяного происхождения. Приведено вычисление межплоскостного расстояния кристаллич. решетки и ее параметров.

Н. Гаврилов  
40902. О возможности определения марки каменных углей и степени их окисленности. Кухаренко Т. А., Любимова С. Л., Шалыгина А. Н., Изв. АН СССР. Отд. техн. н., 1956, № 12, 133—136

Предлагается метод определения марки угля по выходу и свойствам гуминовых к-т (ГК), образующихся при окислении угля пергидролом в мягких условиях. Сопоставляя скорость образования ГК, их выход и свойства их щел. р-ров, можно судить о марке, степени окисленности угля и его петрографич. состава. О марке угля можно сделать заключение по свойствам ГК, полученных при лабор. окислении остатка от извлечения щел. р-ром пробы угля, отобранной на поверхности.

Н. Гаврилов  
40903. Определение реакционной способности твердых топлив. Бёкман (Måling av reaktivitet av faste brennstoffer. Bøckman Oluf Chr.), Tidsskr. kjemi, bergves og metallurgi, 1954, 14, № 10, 191—195 (норв.)

40904. Микроскопическое исследование кокса с помощью различных методов. Маковская (Resultats de la microscopie du coke effectuée à l'aide des méthodes d'examen les plus diverses. Mackowski M. Th.), Ann. mines Belgique, 1955, № 5, 860—861 (франц.)

40905. Хроматографический анализ экстрактов из углей Ассамы (Индия). Рой (Chromatographic analysis of coal extracts prepared from Assam coal. Roy M. M.), Fuel, 1957, 36, № 3, 344—354 (англ.)

Проведено хроматографирование на силикагеле и других адсорбентах экстрактов угля (выход летучих в-в 46,1%) в пиридине и этилендиамине в токе N<sub>2</sub>. Анализом и с помощью УФ-спектров во фракциях идентифицированы: дифениленоксид, дифенилметан, 2-метилнафталин, 2,6-ксиленол, n-фенилфенол, γ-фенилпиридин.

А. Шахов  
40906. Сушка торфяных кирпичей в нарастающих фигурах при поверхностно-послойном способе добычи кускового торфа. Антонов В. Я., Чураев Н. В., Мальгина С. М., Тр. Моск. торф. ин-та, 1957, вып. 6, 34—41

Описаны полевые эксперим. работы, проведенные по изучению процессов сушки дырчатых и швеллер-

ных торфяных кирпичей и наращиваемых фигурах. Даны рекомендации о рациональной укладке торфа на сушку.

М. Пасманик

40907. Достижения в области теории обогащения и ее применение к французским углям. Белюгу, Даниель (Développements récents de la théorie des possibilités de lavage et application aux charbons français. Belugou P., Daniel J.), Rev. ind. minérale, 1955, 36, № 626, 695—707 (франц.)

40908. Селективная и петрографическая подготовка углей с точки зрения процесса коксования. Бурстлейн (La preparación selectiva y petrográfica de los carbones con vistas a sucoquización. Burstlein E.), Minería y metalurgia, 1955, 15, № 174, 15—20 (исп.)

40909. Производство брикетов. Жигмонд (A brikettgyártás problémái. Zsigmond Béla), Magyar energiagazd., 1955, 8, № 9, 340—350 (венг.)

40910. Производство кокса из бразильских углей. Пьянта (Produção de coque a partir dos carvões de São Jerônimo. Pianta Galeno), Engenharia, miner. e metalurgia, 1955, 22, № 130, 169—177 (порт.) Смеси некоксуемого битуминозного угля (влага 8,5; зола 26,0; летучие в-ва 24,5; коксовый остаток 41%) с коксующимся в соотношении от 6:4 до 5:5 дали в лаборатории хороший кокс. То же получено при добавке к некоксуемому углю 25% тяжелых углеводородов.

Н. Богданов

40911. Производство металлургического кокса из низкосортных углей. И. Ида, Асаи, Танда, Эндо, Сиро, Тацу то хагана, J. Iron and Steel Inst. Japan, 1955, 41, № 9, 929—931 (японск.)

40912. Температурное поле при нагреве угля электрическим током. Круковский В. К., Фарберов И. Л., Изв. АН СССР. Отд. техн. н., 1956, № 6, 104—107

Приведены лабор. опыты электрококсования угля. Определены уд. расход электроэнергии и к.п.д. процесса.

Г. Стельмах

40913. О явлениях, происходящих при коксовании угля. Кревелен (Consideration sur les phénomènes qui se produisent lors de la carbonisation de la houille. Krevelen D. W. van), Ann. mines Belgique, 1955, № 5, 856—857 (франц.)

40914. Об увеличении выходов и улучшении качества продуктов в коксогозовом производстве. Хайдеггер, Хада (Gáz-és kokszgyártásunk mennyiségénövelése és minőségjavítása. Haidegger Ernő, Háda Sándor), Magyar kémik. lapja, 1955, 10, № 8, 244—249 (венг.)

Библ. 18 назв.

А. В.

40915. Влияние температуры на механическую прочность кокса. Варга, Лоуни (Influenza della temperatura sulla resistenza meccanica del coke. Varga J., Jr., Lownie H. W., Jr.), Gas (Ital.), 1957, 7, № 4, 105—109 (итал.)

Кокс нагревали в трубе диам. 254 мм и длиной 1220 мм, вращавшейся со скоростью 10 об/мин в неподвижной печи. Прочность кокса (ПК) оценивали по остатку на сите 25 мм после 100, 300 и 600 оборотов. Для разных образцов ПК при 20° и при высоких т-рах не совпадали. На ПК при высоких т-рах большое влияние оказывает продолжительность коксования.

Н. Богданов

40916. О механизме коксования углей в пластической зоне. Фицджералд (Le mécanisme de la carbonisation du charbon dans la zone plastique. Fitzgerald D.), Ann. mines Belgique, 1955, № 5, 858—860 (франц.)

40917. Кокс — бездымное топливо. Айнсон (Coke the smokeless fuel. Ineson W. I.), Fuel Efficiency, 1955, 3, № 20, 274—278 (англ.)

40918. Завод для производства кокса. — (Coke-processing plant.—), Mech. Engng, 1956, 78, № 10, 940—941 (англ.)

Описывается строящийся в штате Юта (США) з-д по получению кокса из гилсонита. Гилсонит будут добывать «мокрым» способом и в виде суспензии подавать по трубопроводу на з-д.

Н. Ланидес

40919. Боршоуская коксовая установка (Венгрия). Криштоф (A Borsodi kokszolómű tervezése. Kristóf Pál), Magyar hemik. lapja, 1955, 10, № 11, 332—334 (венг.)

40920. Химическая переработка углей в Венгрии. — (A szén vegyipari felhasználására irányuló hazai kutatások.—), Műszaki élet, 1955, 10, № 18, 32 (венг.)

40921. Исследование компонентов легкого каменноугольного масла. III. Насыщенные углеводороды, содержащиеся в толуольной фракции. Кимура, Ясуи (Kimura Sakujiro, Jasui Hiroshi), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 1954, 75, № 3, 300—303 (японск.)

Сообщение II см. РЖХим, 1957, 55281.

В. Ш.

40922. Селективная очистка сырого антрацена. Надаши, Хорват (A nyers antracén szelektív oldószeres finomítása. Nádaszy Miklós, Horváth Tibor), Magyar kém. lapja, 1955, 10, № 10, 319—325 (венг.)

40923. Производные, получаемые при переработке жидких продуктов коксования каменного угля. Калиновский, Невядомский (Węglpochodne z przeróbki ciekłych produktów koksowania węgla kamiennego. Kalinowski M., Niewiadomski T.), Przem. Chem., 1955, 11, № 10, 590—593 (польск.)

40924. Межзаводская школа по загрузке коксовых печей. Гинсбург Я. И., Кокс и химия, 1957, № 7, 26—30

Межзаводская школа машинистов и зам. начальников цехов 6 коксовых з-дов Донбасса по обмену опытом. Подвергнуты практич. проверке передовые методы работы, применяемые на отдельных предприятиях, и вынесены решения по распространению их на все з-ды.

М. Пасманик

40925. Влияние пара на выход и состав продуктов полукоксования Иркутских углей. Перепелица А. Л., Тр. Вост.-Сиб. фил. АН СССР, 1956, вып. 9, 4—14

При полукоксовании черемховского угля с водяным паром выход смолы возрастает на ~30%, уд. вес. ее снижается до 1,035, а фракционный состав остается без изменения.

И. Марьясин

40926. Аннотированная библиография по вопросам переработки горючих сланцев. Аскинази Е. Г., Тр. Всес. н.-и. ин-та по переработке сланцев, 1958, вып. 6, 294—327

Отечественная литература за 1946—1955 гг. 331 назв.

А. В.

40927. Механизм и кинетика термического разложения прибалтийских сланцев. Митюрёв А. К., Тр. Всес. н.-и. ин-та по переработке сланцев, 1958, вып. 6., 245—265

Рассмотрены вопросы о т-ре термич. разложения (ТР) сланца, природе термобитума и механизме ТР. Определены значения кинетич. констант ТР и мол. вес. керогена в состоянии р-ра в термобитуме; на основе этих данных вычислены элементарные составы термобитума при различной степени разложения сланца, показавшие хорошее совпадение с эксперим. данными.

А. Вавилова

40928. Об окислении сланца в процессе сушки. Кыля А. Т., Алумяэ Т. Е. (ENSV teaduste Akad. Tometised. Tehn. ja füüs.-matem. teaduste seer.), Изв. АН ЭССР, Сер. техн. и физ.-матем. н., 1956, 5, № 3, 196—205 (рез. эст., англ.)



При сушке фракций сланца 0,1—0,5 мм дымовыми газами с содержанием  $O_2 \sim 5\%$  выход смолы при перегонке сланца существенно не снижается, если время контакта не превышает 8 мин. при т-ре дутья  $\sim 150^\circ$  и 3 мин. при  $250\text{--}500^\circ$ . И. Марьясин

**40929. Строение органических кислот, полученных при окислении колорадского сланца.** Робинсон, Камминс, Стэнфилд (Constitution of organic acids prepared from Colorado oil shale. Robinson W. E., Cummins J. J., Stanfield K. E.), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 7, 1134—1138 (англ.)

Образец сланца, содержащий 34% органич. в-ва, окислен  $KMnO_4$  в водно-щел. р-ре при  $70^\circ$ . При этом 57,8% органич. С перешло в нелетучие и 0,3% в летучие к-ты. К-ты переведены в *n*-бутиловые эфиры, которые разогнаны в вакууме 0,15—0,01 мм и идентифицированы. Установлено присутствие эфиров двухосновных к-т  $C_2\text{--}C_8$  и выше. Е. Покровская

**40930. Гидрогенолиз битуминозного угля.** Чаннабасаппа, Линден (Hydrogenolysis of bituminous coal. Channabasappa K. C., Linden Henry R.), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 5, 900—905 (англ.)

Исследовано получение городского газа методом гидрогазификации битуминозного угля (выход летучих в-в 35,5; кокса 50,6; зольность 5,5%). Опыты проводили в реакторе с навесками угля 30—60 г, при 650, 690 и  $732^\circ$ , начальном давл.  $H_2$  35—70 ат, соотношении  $H_2$ : уголь, равном 1,01—2,17  $m^3/kg$  и времени нагревания 100—200 мин. Изучено влияние т-ры, давления, предварительного нагревания угля и катализаторов ( $(NH_4)_2MoO_4$ ,  $SnCl_2$ ,  $Na_2CO_3$ ). Степень превращения угля составляла 56,4—78,6%; выход газа 0,86—2,32  $m^3/kg$ ; содержание в газе  $H_2$  колебалось от 25 до 80, а  $CH_4$  от 80 до 20 мол.%; теплотворность газа 3000—7800 ккал/ $m^3$ . Витрен и дюрэн давали газ с более высоким содержанием  $CH_4$  и более высокую степень газификации, чем фюзен. Теоретически рассмотрены 3 схемы превращения С ( $\beta$ -графит) в  $CH_4$ . Показано, что из битуминозного угля газ с содержанием до 80 мол. %  $CH_4$  может быть получен в 2 стадии; а) частичная гидрогенизация и б) парокислородная газификация остатка с получением  $H_2$ . Д. Цикарев

**40931. Получение синтез-газа по методу Коппера-Тотцека.** Гольч (Wytwarzanie gazu do syntezy wedlug metody Koppersa — Totzka. Golcz Janina), Gaz, woda, techn. sanit., 1956, 30, № 6, 227—229 (польск.)

Кратко рассматриваются методы получения синтез-газа путем газификации пылевидного твердого топлива. Описан метод Коппера—Тотцека газификации каменноугольной пыли с применением  $O_2$ . Приведены сведения о нескольких з-дах, вырабатывающих синтез-газ этим методом. W. Lewenstein

**40932. Весовой расходомер газа.** Лоренс, Халселл, Мак-Интайр (How mass flowmeters measure gas. Laurence Lawton L., Halsell Charles M., MacIntyre John R.), Petrol. Engr., 1957, 29, № 7, D-25—D-28 (англ.)

Описывается расходомер, определяющий непосредственно весовое кол-во протекающего газа, что устраняет необходимость поправок на давление, т-ру и другие переменные. Поток газа пропускается через импеллер, вращаемый со скоростью 60—120 об/мин от синхронного мотора. Проходя через лопатки импеллера, газ приобретает момент вращения, пропорциональный его весу. После импеллера газовый поток проходит через турбинку (Т), расположенную на одной оси с импеллером в непосредственной близости к последующему и удерживаемую пружинным устройством. Проходя через Т, газ отдает ей момент вращения, вызывая отклонение индикатора, пропорциональ-

ное весу газа. Между импеллером и Т помещен раздельный диск, устраняющий воздействие сил вязкостного трения, которое могло бы снизить точность замера. Т. Мухина

**40933. Метод газо-химического расчета процесса газообразования в подземном газогенераторе.** Лавров Н. В., Юрьевская Н. П., Подземн. газифик. углей, 1957, № 4, 15—17

Предложен метод расчета разделения суммарного газа подземной газификации углей (ПГУ) на составляющие его основной генераторный газ и газ летучих. Исходя из предположения, что  $O_2$  и  $N_2$ , содержащиеся в газе ПГУ, введены в него с дутьем, что  $H_2S$ ,  $C_2H_4$  и  $CH_4$  являются результатом выделения летучих в-в, а  $CO_2$  и  $H_2$  образуются частично в результате газификации, а частично при выделении летучих, задачу разделения авторы свели к определению кол-в  $CO_2$  и  $H_2$ , образовавшихся в результате обоих процессов. На примере расчетного разделения газа, полученного на Южно-Абинской станции «Подземгаза», показано, что предлагаемый метод позволяет выделить в чистом виде основной генераторный процесс и определить его параметры. А. Шахов

**40934. Газоснабжение Бордо (Франция).** Шпакowska (Gazownia w Bordeaux. Szpakowska Jadwiga), Gaz, woda, techn. sanit., 1957, 31, № 10, 383—387 (польск.)

Описана современная система газоснабжения г. Бордо, базирующаяся на газах сухой перегонки угля, природном и газах нефтепереработки. Даны технологич. схемы и показатели установок для каталитич. крекинга природного газа и каталитич. конверсии крекинга-газа, а также произ-ва пропано-воздушного газа и смешения вырабатываемых газов для получения стандартного городского газа. К. З.

**40935. Состав продуктов, получаемых в процессе гидрогенизации угля при низкой температуре.** Шумахер (Constitution des produits resultant de la houille par l'hydrogenation a basse temperature. Schuhmacher J. P.), Ann mines Belgique, 1955, № 5, 849—851 (франц.)

**40936. Использование лигнита из Южного Аркота (Индия) для производства карбида кальция.** Джогарао, Сринивас (Utilization of South Arcot lignite for the production of calcium carbide. Jogarao A., Sreenivas A.), J. Scient and Industr. Res., 1955, (B—C) 14, № 1, B39—B40 (англ.)

**40937. Развитие промышленности угольных электродов в Индии.** Джоглекар, Сен (The development of the carbon electrode industry in India. Joglekar G. D., Sen Daneswar), Bull. Centr. Electrochem. Res. Inst., 1954, 1, № 2, 5—8 (англ.)

Потребность пром-сти Индии в угольных и графитовых электродах в ближайшее время составит  $\sim 10\,000$  т в год. В настоящее время она покрывается исключительно за счет импорта, главным образом из США ( $\sim 65\%$ ) и Англии ( $\sim 25\%$ ). Начата работа по освоению произ-ва электродов на базе местного сырья. С. Кругликов

**40938. Мокрая сероочистка коксового газа.** Бекман (Het nat-ontzwavelen van kooksofengas. Beekman G.), Polytechn. tijdschr., 1957, A12, № 13—14, 299—302 (гол.)

Скорость р-ции  $NH_3$  с  $H_2S$  больше, чем с  $CO_2$ , что при небольшой продолжительности контакта  $NH_3$  с газом позволяет осуществить селективное вымывание на 80—85%  $H_2S$  из газа, очищенного от смолы, в колонне слабой аммиачной водой. В газе остается  $H_2S$  1—1,5 г/ $m^3$  и  $NH_3$  2 г на 100  $m^3$ . При подогреве воды, вытекающей из колонны, выделяются  $H_2S$ ,  $CO_2$  и частично  $NH_3$ , которые поступают в сатуратор, а вода в

испаритель  $\text{NH}_3$ , после чего она используется для улавливания  $\text{NH}_3$  из газа, а выделившийся в испарителе  $\text{NH}_3$  поглощается обесфеноленной водой и используется для улавливания  $\text{H}_2\text{S}$ . Газы из сатуратора поступают на сернокислотную установку.

Н. Богданов

40939. Сжигание угля в промышленности. Часть I. П. Ганн (The industrial burning of coal. I, P. Gunn D. C.), Steam Engr, 1955, 24, № 288, 412—415; 25, № 289, 7—11 (англ.)

40940. Химические расчеты процессов сжигания топлив. Шварц-Бергкамф (Die Entwicklung der chemischen Brennstoffrechnungen. Schwarz-Bergkampff E.), Gaswärme, 1957, 6, № 5, 176—179 (нем.)

Обзор. Библ. 35 назв.

П. К.

40941. Получение сульфоглей из румынских углей. Дима, Дьяконеску, Карпов, Флора (Studii asupra preparării de sulfocarboni din cărbuni indigeni. Dima M., Diaconescu E., Carpo A., Florea E.), Studii și cercetări științ. Acad. RPR Fil. Iași. Chim., 1956, 7, № 1, 31—62 (рум.; рез. русск., франц.)

Изучено получение сульфоглей (СУ) из торфа, лигнита, бурого и каменного углей при обработке 95%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Для сульфирования старых углей нужна т-ра 175—200° и время 4—5 час.; для торфа и лигнита — 7 час. при 100—150°. Кол-во  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ~ 500% от веса угля. Ионнообменная способность полученных СУ, выраженная в экв  $\text{CaO}$  на 1 г сухого СУ, составляет 0,7—1,7 экв (рабочая) или 0,9—2,2 экв (общая). СУ, содержащие щел. или щел.-зем. металлы, могут быть легко переведены в Н-форму обработкой 3%-ной  $\text{HCl}$ .

М. Пасманик

40942 К. Коке, смола, газ и прочие продукты переработки углей. Барбу (Cocs, gudroane, gaze și alte produse din cărbune. Barbu Ilie. București, Ed. tehn., 1955, 104 p., fig., 4,80 lei) (рум.)

40943 К. Низкотемпературное коксование бурого угля. Ййлек (Nizkotepelná karbonisace a tepelné zpracování hnědého uhlí. Jílek Jaromír. Praha, SNTL, 1954, 487 [17] str., 58,20 Kčs) (чешск.)

40944 К. Физико-химические основы горения и газификации топлива. Лавров Н. В. М., Металлургия, 1957, 288 стр., илл., 9 р. 65 к.

40945 П. Усовершенствование процесса и устройство для обработки мокрым способом угольной мелочи и шламов в отстойниках (Perfectionnements apportés aux procédés, dispositifs et installations pour le traitement, par voie humide, des poussières ou schlamms de charbon déposés dans des fossés) [Bayerische Berg-, Hütten- und Salzwerke A.-G.]. Франц. пат. 1115397, 23.04.56

Процесс заключается в обработке мокрым способом угольной пыли или шламов, с повышенным содержанием золы, с целью извлечения содержащегося угля, при котором шламы разрушаются и измельчаются механич. способом с одновременным воздействием воды под давлением. После такой обработки всплывший уголь отделяют грохочением от породы и сгущают обогащенный уголь в гидроциклонах, после чего дополнительно обогащают уголь в вибрационных грохотах, орошаемых водой с целью удаления в-в, богатых золой, и обезвоживают в центрифугах. С. Гордон

40946 П. Способ определения готовности кокса путем измерения электросопротивления коксового пирога. Калиновский, Гроссман, Ройка (Sposób ustalania gotowości koksu na podstawie pomiaru oporu elektrycznego bryły koksowej. Kalinowski Bohdan, Grossman Andrzej, Roj-

ka Stanisław) [Zakłady Koksochemiczne «Zaborze». Przedsiębiorstwo Państwowe Wyodrębnione]. Польш. пат. 38123, 10.04.56

Способ определения готовности кокса, отличающийся тем, что в качестве измеряемого параметра принято электросопротивление коксового пирога. Измерение электросопротивления может проводиться непосредственно в камере коксовой печи с помощью помещенных в камеру угольных электродов диам. ~ 80 мм, длиной 1200 мм и глубиной погружения 700 мм. Этим способом оценивают готовность всего коксового пирога, а не отдельных его кусков. К. З.

40947 П. Способ получения фенолов из каменных угольных масел. Зейдлер (Verfahren zur Gewinnung von Phenolen aus Teerölen. Seidler Christian) [Ges. für Teerverwertung mit beschränkter Haftung]. Пат. ФРГ 911495, 17.05.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 16, 3771 (нем.)]

Предлагается осуществить ступенчатую щел. экстракцию смоляных фракций в непрерывном или периодич. процессе. Экстракция производится при недостаточном кол-ве щелочи (кроме последней ступени), благодаря чему в 1-ой ступени при затрате 55—65% щелочи (от всего теоретич., необходимого для нейтр-ции фенолов кол-ва) удастся получить главным образом фенол и частично крезолы, а во 2-ой ступени — дополнительное кол-во крезолов и ксиленолы в виде смеси. И. Марьясин

40948 П. Способ отделения ароматических углеводородов от неароматических путем дистилляции с пиридиновыми основаниями. Свентославский, Ростафинская (Sposób rozdzielania węglowodorów aromatycznych od niearomatycznych przez destylację z zasadami pirydynowymi. Świętosławski Wojciech, Rostańska Danuta), [Instytut Chemii Ogólnej]. Польш. пат. 37123, 15.10.55

Предложен способ, отличающийся тем, что исходная смесь разгоняется на соответствующие фракции, смешивающиеся затем с пиридиновыми основаниями, подобранными так, чтобы их т-ры кипения были равны или были ниже т-р кипения ароматич. углеводородов (АУ), входящих в соответствующие фракции. Пример. Исходная смесь, не содержащая АУ с т. кип. < 115°, разгоняется на фракции: I до 135—140°, II до 149—154°, III до 165—170°, IV до 179—184°. Затем I смешивается с пиридином; II, не содержащая АУ с т. кип. < 129°, смешивается с 2-пиколином; III, не содержащая АУ с т. кип. < 142°, смешивается с пиколиновой фракцией 142—145° и IV, не содержащая АУ с т. кип. < 157°, смешивается с лутидиновой фракцией 157—159°. При последующей дистилляции этих четырех смесей отгоняются азеотропные смеси неароматич. углеводородов с соответствующими пиридиновыми основаниями, а в перегонном кубе остаются соответствующие фракции АУ. К. З.

40949 П. Способ контроля герметичности камер коксовых печей. Калиновский (Sposób kontroli szczelności komór koksoowniczych. Kalinowski Bohdan) [Zakłady Koksownicze «Jadwiga». Przedsiębiorstwo Państwowe Wyodrębnione]. Польш. пат. 37576, 1.02.56

Способ, отличающийся тем, что на короткий промежуток времени отключается подача отопительного газа и через обогревательные каналы пропускается воздух, отбираемый затем для анализа на содержание  $\text{CO}_2$ , образовавшегося при горении просочившегося в каналы через неплотности стен камер коксового газа. К. З.

40950 П. Способ газификации топлив в газогенераторе с жидким золоудалением (Procédé de gazéification des combustibles au gazogène à fusion des cendres) [Erim]. Франц. пат. 1125169, 25.10.56



Предложены мероприятия, способствующие повышению плавкости золы: 1) добавка к топливу известняка в таком кол-ве, чтобы соотношение  $\text{CaO}:\text{SiO}_2$  в шлаке равнялось 1—1,2, а также небольшого кол-ва окисей Fe или железного лома; 2) подогрев кислородного или воздушного дутья до 500—800°; 3) ввод в зону плавления небольших кол-в водяного пара или воздуха для окисления восстановленного металла; 4) применение агломерированного топлива и пр.

М. Пасманик

**40951 П.** Способ получения обогащенной окисью углерода фракции из содержащего ее сжиженного газа. Беккер (Verfahren zur Gewinnung einer kohlenoxydreichen Fraktion durch Tiefkühlung verdichteter kohlenoxydhaltiger Gase. Becker Rudolf) [Gesellschaft für Linde's Eismaschinen A.-G.]. Пат. ФРГ 947711, 23.08.56

Патентуется метод обогащения СО жидкой фракции, остающейся после отмычки  $\text{H}_2$  от остальных составляющих генераторного газа жидким  $\text{N}_2$  при произ-ве газа для синтеза  $\text{NH}_3$ . Сжиженный генераторный газ, содержащий  $\text{H}_2$ , СО и другие компоненты, промывается в колонне (К) жидким  $\text{N}_2$ , в результате чего сверху К отводится газ синтеза  $\text{NH}_3$ , состоящий только из  $\text{H}_2$  и  $\text{N}_2$ . В нижней части К собирается жидкая фракция, освобожденная от  $\text{H}_2$ . Для обогащения ее СО предлагается часть жидкого  $\text{N}_2$ , бедного СО, отбирать в середине К, где конц-ия СО должна быть < 5%. Кол-во отбираемого  $\text{N}_2$  должно составлять 10—40% от всего кол-ва  $\text{N}_2$ , подаваемого на орошение. Конц-ия СО в обогащенной фракции достигает 80%.

Н. Лапидес

**40952 П.** Газогенератор. Риво (Gazogène. Rivaud Armand). Франц. пат. 1122221, 04.09.56

Предлагается газогенератор (Г), работающий на любом виде топлива, в том числе на древесном (сухом или полусухом). Дутье подается вентилятором-компрессором и регулируется вращением мотора. Г имеет 2 ряда сопел, расположенных на разной высоте. Одни обеспечивают предварительное сжигание топлива, а другие — дожигание его. Благодаря этому достигается высокая т-ра, достаточная для крекинга смолы; кроме того, раскаленная масса топлива концентрируется в центральной части, что предохраняет стенки Г от разрушения.

М. Пасманик

**40953 П.** Способ очистки газопроводов от отложений нафталина. Данец, Начинский, Регульская (Sposób oczyszczania gazociągów z osadów naftaleny. Daniec Eugeniusz, Naczyński Jerzy, Regulaska Hanna) [Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla]. Польск. пат. 39579, 10.01.57

Способ очистки газопроводов от отложений нафталина пропусканием жидкого или парообразного р-рителя этих отложений отличается тем, что в качестве р-рителя применяется тщательно перемешанная 2-компонентная смесь, в состав которой входят сольвентнафта (С) и трикрезол (смесь о-, м- и п-крезолов) (Т), анилин (А) или пиколлин (П). Соотношения компонентов могут быть (в %): 90 С и 10 Т, 80 С и 20 А или 95 С и 5 П. Смесь можно вводить в газопровод в состоянии перегретых паров.

К. З.

**40954 П.** Извлечение смол из угля с одновременным частичным обесериванием его. Сиддики (Process for the recovery of coal resins with simultaneous partial desulphurisation of the coal. Siddiqui Salim uzzaman). Пат. США 2772265, 27.11.56

Предлагается способ улучшения качества битуминозных углей и одновременного использования содержащихся в них ценных компонентов типа смол и парафинов. Уголь, измельченный до 20—60 меш (порошок) после предварительного подогрева до 100°, обрабатывается в реторте перегретым водяным паром

при т-ре 200—330°. Дистилляция смол начинается при т-ре 150° и практически заканчивается в течение 4—5 час. при т-ре 280° ± 5°, дальнейшая обработка паром при 280—330° дает дополнительное кол-во твердой черной смолы. Последняя дистиллируется в химически измененном и деполимеризованном виде с разделением на полутвердую, жидкую и более легкую фракции. Пример. При обработке угля месторождения Макеруол (Пакистан), характеризующегося зольностью 9,6% и содержанием в безводн. в-ве С 69,8% и S 4,2%, в течение 10 и 20 час. содержание С в остатке повышается соответственно до 74,5 и 75,0%, а содержание S снижается до 3,1 и 2,8%. Выход от исходного угля безводн. смолы 9,7%.

А. Шахов

**40955 П.** Способ получения парафина и низкозастывающих масел из фракций буроугольной смолы с помощью селективных растворителей. Мангольд, Лангос (Verfahren zur Gewinnung von Paraffin und tiefstockenden Ölen aus Braunkohlenteerdestillaten unter Verwendung von selektiven Lösungsmitteln. Mangold Karl Heinz, Langosch Georg). Пат. ГДР 13690, 27.08.57

Способ, отличающийся применением р-рителя, получаемого из той же буроугольной смолы, а именно: смеси сырого пиридина с маслом, содержащим кетоны, преимущественно ацетон, метилэтилкетон, ацетонитрил, с небольшими примесями метилового спирта и эфиров (р-ритель при этом рециркулирует). Контактное фракции смолы или ее парафинистого масла с р-рителем может вестись при повышенной т-ре, напр. при 65°, с последующим охлаждением смеси и отделением парафина от жидкой фазы в одну или несколько ступеней. При рафинировании сырого парафина удаление остатков р-рителя может быть осуществлено путем продувки углекислотой при повышенной т-ре, напр. при 160°. Отработанный р-ритель можно подвергнуть фракционной разгонке и получить чистый пиридин, α-, β-, γ-пиколлин и дизельное масло или топочный продукт.

К. З.

**40956 П.** Очистка сероводорода. Марш, Ньюлинг (Purification of hydrogen sulphide. Marsh John David Francis, Newling William Barry Savile) [North Thames Gas Board]. Пат. США 2743153, 24.04.56

Газы, содержащие > 10%  $\text{H}_2\text{S}$ , напр. полученные при регенерации р-ра после очистки коксового или другого газа, очищают от HCN р-цией последнего с водяным паром при мол. соотношении  $\text{H}_2\text{O}:\text{HCN} > 1$  и т-ре 200—400° над катализатором сульфидом Ti, Zr, Th или Ce при объемной скорости 100—1000 час<sup>-1</sup>. Образовавшийся  $\text{NH}_3$  удаляют из газа промыванием водой. Приведена схема аппаратуры.

Г. Рабинович

См. также: Сточные воды углепереработки 40105. Анализ углей 39370, 39374

## ПЕРЕРАБОТКА ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ И НЕФТИ. МОТОРНОЕ И РАКЕТНОЕ ТОПЛИВО. СМАЗКИ

Редактор М. О. Хайкин

**40957.** Переработка нефти и распределение нефтепродуктов. Бруни (Evoluzione e struttura della lavorazione e distribuzione dei prodotti petroliferi. Bruni Luigi), Rivoluzione industr., 1956, 4, № 48, 41—45 (итал.)

Кратко рассматриваются вопросы размещения и оптимальных размеров нефтеперерабатывающих заводов, экономики переработки, специализации транспортных средств и стоимости перевозки нефтепродуктов.

В. Щекин

40958. **Перспективы нефтепереработки на ближайшие годы.** Лайман (What we'll be making in 10 years. Lyman Arthur L.), Petrol. Refiner, 1955, 34, № 5, 139—144 (англ.)

Дается прогноз развития нефтеперерабатывающей пром-сти в США на период 1955—1965 гг.

Г. Марголина

40959. **Природные газы, газы нефтепереработки и пути их использования.** Кайшев (Природный и нефтяной газы и современные наработки за последние десятилетия. Кайшев Крум), Техника промышленности, 1957, 6, № 8, 39—43 (болг.)

Популярная статья.

К. З.

40960. **Обеспечение безопасности от радиоактивных излучений в нефтяной промышленности.** Фрис (Radiological safety in the petroleum industry. Fries B. A.), Calif. Oil World, 1956, 49, № 23, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 22, 24; Proc. Amer. Inst., 1956, Sec. 6, 36, 19—24 (англ.)

Описываются области применения радиоизотопов и других источников радиоактивного излучения в нефтяной пром-сти и мероприятия по защите и обучению персонала, занятого на работах, связанных с их использованием.

В. Шекин

40961. **Радиоизотопы в нефтепереработке. 2. Решение пяти проблем нефтепереработки.** Фрис, Халл, Джонс (Radioisotopes in refining—2. Radioisotopes solve five refining problems. Fries B. A., Hull D. E., Jones S. B.), Oil and Gas J., 1956, 54, № 75, 288—269, 271 (англ.)

Приведены результаты работ по применению радиоизотопов для решения отдельных задач в нефтеперерабатывающей пром-сти, доложенные на Международном нефтяном конгрессе в Риме в 1955 г.: 1) контроль эффективности смешения двух продуктов термич. крекинга в промежуточной емкости; 2) контроль разделения кубового продукта при последовательной перегонке двух сырых нефтей в одном кубе на две части соответственно исходным продуктам; 3) исследование уноса смоляных фракций с дистиллятом при ректификации нефти; 4) исследование хим. р-ций в процессе каталитич. реформинга, осуществленного на опытной установке; 5) измерение отложений в двигателе для сравнения качества моторных топлив и добавок к ним. Сообщение 1 см. РЖХим, 1957, 24240.

Н. Кельцев

40962. **Нефть как исходное сырье для органического синтеза.** Боден (Le pétrole matière première de la chimie organique. Baudin Jacques), Techn. et applic. pétrole, 1955, 10, № 109, 3664—3665 (франц.)

Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 79539.

Е. П.

40963. **К вопросу корреляции нефтяных пластов по данным люминесцентного анализа и коэффициентов теплового расширения нефтей.** Павлова В. А., Саруханова Н. А., Тр. Азерб. н.-и. ин-та по добыче нефти, 1956, вып. 4, 288—295

Исследование проб различных нефтей показало, что нефти из различных по стратиграфич. возрасту отложений, по характеру люминесценции и свойствам теплового расширения соответственно объединяются в определенные группы, что позволяет использовать указанные методы при корреляции нефтей. При тектонич. нарушениях нефть из одного и того же пласта имеет различный качеств. состав, что может быть объяснено окислением или действием других вторичных факторов.

М. Пасманик

40964. **Равновесие в системах жидкость—жидкость, состоящих из двух углеводородов и одного растворителя.** Гладель, Дюранде (Equilibres liquide—liquide des systèmes ternaires composés de deux hydrocarbures et d'un solvant. Gladel Y. L., Du-

randet J.), Rev. Inst. franç. pétrole, 1955, 10, № 4, 258—261 (франц.)

См. также РЖХим, 1955, 36872; 1956, 35321.

Е. П.

40965. **Исследование нефтей XVI пласта Старогрозненского нефтяного месторождения.** Шмайс И. И., Уч. зап. Казахск. ун-та, 1957, 27, 98—104

В результате изучения свойств нефтей надвинутой и поднадвиговой части XVI пласта указанного месторождения (уд. веса, содержания акцизных смол, содержания фракций до 270°, вязкости, парафинистости, люминесцентных свойств) сделан вывод о невозможности корреляции нефтей однозначных по номенклатуре пластов надвинутой и поднадвиговой частей месторождения вследствие сильного различия свойств этих нефтей.

А. Вавилова

40966. **Из опыта американской нефтепереработки.** Майер-Гюрр (Eindrückte aus amerikanischen Erdölbetrieben. Mayer-Gürr A.), Erdöl-Z. Bohr- und Förder-techn., 1955, 71, № 9, 133—134 (нем.)

40967. **Результаты исследования физических и физико-химических свойств нефтей Среднего Поволжья.** Черченко Г. В., Тр. Всес. исслед. и проект. ин-та «Гипровостокнефть», 1958, вып. I, 234—251

После обзора литературы по исследованию нефтей Среднего Поволжья—одного из ведущих нефтедобывающих районов СССР, автор приводит данные собственных исследований этих нефтей из 36 залежей. Выявлены зависимости, имеющие теоретич. и практич. интерес; показано, что изученные нефти относятся в основном к сильно парафинистым, высокосернистым нефтям.

А. Нагаткина

40968. **Ароматические углеводороды керосиновых фракций крымских нефтей.** Некрасов А. С., Птицына Н. В., Тр. ин-та нефти АН СССР, 1957, 10, 74—91

Проведено исследование ароматич. углеводородов в керосиновых фракциях (150—300°) нефтей Керченского полуострова, с применением видоизмененного пикратного метода. Показано, что тяжелая нефть Чонгелекского месторождения караганского горизонта и легкая парафинистая нефть Мошкаревского месторождения майкопского горизонта содержат соответственно ~3% и ~0,9% бициклич. ароматич. углеводородов: нафталин, моно-, ди-, три- и тетраметилнафталины, а также определено содержание отдельных углеводородов. По заключению авторов, легкая нефть майкопских отложений подверглась более глубоким изменениям, чем тяжелая нефть караганских отложений, содержащая заметно большие кол-ва бициклич. ароматика.

А. Нагаткина

40969. **Исследование вязкости жидкого топлива из Надьлендзела.**—(Nagylengyeli eredetű fűtőolajok viszkozitásának megállapítása.), Műszaki élet, 1956, 11, № 1, 21 (венг.)

Даны графики зависимости логарифма вязкости от температуры.

Г. Юдкович

40970. **Применение денсиметрического метода Ван-Кревелена для исследования состава битумов и асфальтов.** Варга, Хешп, Хайдеггер (Die Anwendung der densimetrischen Methode von Krevelen zur Untersuchung der Struktur von Bitumina und Asphalten. Varga J., Hesp V., Haidegger E.), Brennstoff-Chemie, 1956, 37, № 21-22, 363—365 (нем.)

Методом Ван-Кревелена исследованы остатки перегонки и битумы из нефти Надьлендзель, битумы из нефтей Лисне (Венгрия) и Лобау (Австрия), а также твердые битумы из буроугольной полукоксовой смолы. С возрастанием мол. веса увеличивается кол-во атомов С, имеющих ароматич. связь. Битумы из нефтей Лисне и Лобау значительно менее ароматизированы, чем из надьлендзельской нефти.

Н. Гаврилов



40971. Потери бензина от испарения при хранении. Минин М. М., Чернецов П. П., Тр. Центр. н.-и. лабор. Гл. упр. гос. материалы. резервов при Сов. Мин. СССР, 1956, вып. 5, 29—39

Определение потерь бензина (Б) от испарения проводилось непосредственным замером высоты уровня Б в резервуаре (Р) и определением плотности насыщ. паров Б по методу Орлова в начале и конце опыта. Влияние температурного режима хранения на потери Б от испарения изучалось в наземных и полуподземных Р. Показано, что потери Б от испарения в полуподземных Р в пределах одной и той же климатич. зоны в 2—3 раза ниже, чем в наземных Р. Фактич. потери Б от испарения в полуподземных Р  $\leq 20$ —30%, а в наземных 70—80% от норм, утвержденных в 1949 г. Приведены предельные нормы потерь Б от испарения при хранении в наземных и полуподземных Р, утвержденные ГУГМР в 1955 г.

И. Руденская

40972. Концентрация нефтепродуктов в системах оборотного водоснабжения нефтеперерабатывающих заводов. Батурин Е. Б., Водоснабжение и сан. техника, 1956, № 5, 21—24

Обобщаются материалы 64 анализов нефтепродуктов, произведенных для различных блоков оборотного водоснабжения четырех нефтеперерабатывающих з-дов.

Н. Щеголев

40973. Исследование пентан-пентеновой фракции каталитического крекинга. Мамадалиев Ю. Г., Далин М. А., Шихмамедбекова А. З., Мәғуэ-ләр. АзербССР Эмгәр Акад., Докл. АН АзербССР, 1957, 13, № 11, 1159—1164 (рез. азерб.)

Исследована пентан-пентеновая фракция мотобензина каталитич. крекинга и охарактеризованы отдельные углеводороды  $C_5$ , входящие в состав широкой фракции 19—40°. Установлено, что фракция  $C_5$  может служить сырьем для произ-ва изопренового каучука, при получении изопентана и 2-метилбутена-2.

А. Вавилова

40974. Полимеризация пропилена в реакторе с насадкой, катализатор — жидкая фосфорная кислота. Битей, Каркмер (Propylene polymerization in packed reactor. Liquid phosphoric acid catalyst. Bette S. R., Karchmer J. H.), Industr. and Engng. Chem., 1956, 48, № 3, part 1, 370—377 (англ.)

Полимеризация пропилена над жидкой фосфорной к-той исследовалась на проточной лабор. установке с реактором диам. 38 мм, высотой 3,35 м, заполненным насадкой из медных таблеток (4,8 мм) или измельченного угля (8—16 меш). Сырье для опытов: пропиленовая фракция от каталитич. крекинга газойля с содержанием пропилена 58 мол.%. Контакт перегретых паров сырья и рециркулирующей жидкой фосфорной к-ты достигается при прохождении реакционной смеси сверху вниз через насадку реактора. Условия опытов изменялись в следующих пределах: 136—205°, 21—49 атм, подача олефинов 3,25—15,32 г-молей на 1 л реакционного объема в 1 час, конц-ия  $H_3PO_4$  88,6—99,2 вес.%, кол-во  $H_3PO_4$  91,7—108,7% (считая на углеводороды). Максим. конверсия олефинов (99%) достигнута при 182°, 35 атм, скорость подачи олефинов 3,83 г-моля/час 99,2%-ной  $H_3PO_4$  и кол-ве  $H_3PO_4$  103,3 вес.% от углеводородов. Приводятся графики взаимозависимости различных переменных процесса, построенные на основании данных опытов. Найдено, что полимеризация пропилена протекает, как гомог. парофазная р-ция первого порядка, предложено кинетич. ур-ние р-ции  $[(N_0/N_1) + (1/n)] \ln(1-f)^{-1} + [1 - (1/n)f] = kV_R P/N_0 zRT$ , где  $k$  — константа скорости р-ции первого порядка (объем олефинов на реакционный объем в 1 час);  $N_0$  — г-моли инертного сырья в 1 час;  $N_1$  — г-моли олефинов в сырье в 1 час;  $n$  —

г-моли олефинов, требующиеся для получения 1 моля полимеров;  $f$  — конверсия олефинов (доля единицы);  $V_R$  — реакционный объем (л);  $P$  — давление в реакторе (атм);  $z$  — средний фактор сжимаемости углеводородов в реакторе;  $R$  — газовая константа (атм/л °К);  $T$  — абс. т-ра р-ции (°К).

С. Розенер

40975. О гидродинамической устойчивости слоя катализатора и сепарирующих устройствах аппаратов для переработки нефти. Барсуков Е. Я., Скобелю А. И., Химия и технол. топлива и масел, 1957, № 10, 24—28

Изучалась гидродинамика процесса сепарации газового потока из слоя гранулированного материала; выявлялись причины уноса гранулированного материала на промышленных установках; разрабатывался метод расчета сепарирующих устройств, обеспечивающий возможность выбора оптимального режима их работы; проводилась сравнительная оценка различных типов сепарирующих устройств. Опыты в прозрачных моделях из органич. стекла показали, что в условиях промышленной эксплуатации возможны 3 режима: 1) обычная фильтрация газа через слой (при небольших величинах газового потока); при этом поверхность слоя характеризуется спокойным положением частиц (при неподвижном слое) или их движением в поле тяжести со всей зернистой массой (для движущегося слоя); 2) режим, характеризующийся неустойчивым состоянием частиц непосредственно вблизи стенок (кипение) без нарушения контакта между частицами на остальной поверхности слоя; 3) при значительном кол-ве газа происходит нарушение нормальной сепарации, нарастание слоя в свободном пространстве, утечка и унос зернистого материала. Скорость газа у стенок устройства значительно больше скорости в других сечениях слоя. Найдена аналитич. зависимость для определения максим. скорости газового потока у стенки сепарирующего устройства. Оптимальные условия работы обеспечиваются нахождением критич. значения максим. скорости, выше которого нарушается нормальная сепарация. Найдена зависимость для критерия, определяющего режим сепарации газового потока, с помощью которого находят зависимость для величины критич. скорости, не вызывающей утечки зернистого материала. На основании полученных зависимостей были проверены 2 типа сепарирующих устройств, работающие в заводских условиях.

М. Пасманик

40976. Тракторный керосин из добытумной фракции джаркурганской товарной нефти. Нуманов И. У., Скобелина А. И., Докл. АН ТаджССР, 1957, вып. 24, 67—74

Применяя активированную глину Гульбистинского р-на Таджикской ССР в качестве катализатора, путем крекинга и обессеривания (оптимальные условия процесса: т-ра 450°, объемная скорость 0,5), авторы получили из добытумной фракции, характеризующейся содержанием S 2,37%, тракторный керосин с выходом на нефть 14,1%, удовлетворяющий ГОСТу, имеющий октановое число 40 и < 1% S. Время действия катализатора 6—8 час., после чего его регенерируют, продувая воздухом 1,5—2 часа при 500—550°.

А. Нагаткина

40977. Катализаторы, применяемые при переработке нефти. Сиба, Одзак, Симидзу, Кагаку корё. Chem. Ind. (Japan), 1956, 7, № 4, 10—14 (японск.) Обзор. Библ. 35 назв.

40978. Об оперативном планировании работы установок каталитического крекинга. Ардиционе (Su di un particolare di programmazione operativa di un impianto di cracking catalitico. Ardizione Mario), Idrocarburi, 1956, 5, № 9, 17, 19—20 (итал.)

40979. Исследование физических свойств в нефтепереработке. Ле Мэр (Study of physical properties in the refining of petroleum. Le Maire George W.), Quart. Colorado School Mines, 1954, 49, № 4, 87 pp. (англ.)

40980. Новый процесс каталитического реформинга. Нильсен (New catalytic reforming process arrives. Nilsen Arve), Gas Age, 1956, 118, № 7, 55—58 (англ.)

Бельгийский процесс каталитич. автотермич. реформинга (КАР) представляет разновидность процесса конверсии углеводородных газов с целью получения низкокалорийного газа с высокой плотностью (по сравнению с коксовым газом) и со значительным содержанием  $H_2$ . Сырье процесса: природный нефтяной газ, газ нефтепереработки, сжиженные нефтяные газы (пропан, бутан). Получаемый газ имеет следующий примерный состав (независимо от исходного сырья) (в %):  $CO_2$  5—7;  $O_2$  0,1—0,2;  $CO$  14—16;  $H_2$  36—38;  $CH_4$  0,8—1,0;  $N_2$  40,3—41,6. Калорийность 1560 кал/м<sup>3</sup>, уд. в. 0,65—0,67 (по отношению к воздуху). Газ КАР используется в качестве топлива или служит сырьем для синтеза аммиака. Характеристику полученного газа можно изменять добавлением различного кол-ва исходного сырья к конечному продукту. Схема процесса: исходный газ и воздух, нагретые в теплообменниках, смешиваются в диффузорном смесителе, расположенном внизу реактора, заполненного неподвижным катализатором. Смесь исходного газа и воздуха проходит реактор снизу вверх. Происходит экзотермич. р-ция окисления углеводородов кислородом воздуха с образованием  $CO$  и водорода. Т-ра в реакторе без подвода тепла извне поддерживается 760—870° (за счет тепла р-ции). Полученный газ охлаждается в теплообменниках и холодильнике смешения. Для увеличения содержания  $H_2$  в газе, регулировки режима генератора, предупреждения закоксовывания катализатора и повышения эффективности процесса в генератор вводится водяной пар (в составе увлажненного воздуха или в виде острого пара). В некоторых установках КАР используется дутье, обогащенное кислородом. Процесс характеризуется высоким термич. к.п.д. (0,9—0,92). Имеются указания, что в качестве сырья для КАР могут быть использованы легкие дистилляты.

С. Розеноер

40981. Выделение сернистых соединений из нефти. Томпсон, Колман, Ролл, Смит (Separation of sulfur compounds from petroleum. Thompson C. J., Coleman H. J., Rall H. T., Smith H. M.), Analyt. Chem., 1955, 27, № 2, 175—185 (англ.)

Дается обзор методов выделения S-соединений из нефти и приводятся результаты, полученные Американским нефтяным ин-том при исследовании тексаской нефти. Библи. 31 назв.

З. Саблина

40982. Использование остаточного топлива для газовых турбин. Эванс Е. Б., Мак-Лин Д. Х., Шарп Ф. Р., Уинуорд А. (Evans E. B., McLean D. H., Sharp F. R., Winward A.). В сб.: 1-й Междунар. нефт. конгресс 7, М., Гостоптехиздат, 1957, 175—196

На двух лабор. установках (малой и большой) и промышленной газовой турбине исследовалось влияние различных факторов на образование отложений и коррозию при применении товарных образцов остаточного топлива и искусств. керосиновых смесей, а также эффективность различных присадок по уменьшению коррозии, вызываемой V.

Б. Энглин

40983. Производство газа из нефтяного сырья. Хем (Gas uit aardolieproducten. Heem P. van der), Het. gas., 1956, 76, № 1, 15—16 (гол.)

Обзор.

А. Н.

40984. Получение городского газа из газов нефтепереработки под действием паров воды при высоких температурах. Массимилла (Sulla conversione con vapore d'acqua, a temperatura elevata, degli idrocarburi presenti nei gas di discarica delle raffinerie di petrolio. Massimilla L.), Riv. combust., 1955, 9, № 10, 759—788 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

40985. Периодический гидрогенолиз чистых нефтяных углеводородов. Шульц, Линден (Batch hydrogenolysis reactions of pure compounds related to petroleum oils. Shultz E. B., Jr., Linden H. R.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 12, 2041—2046 (англ.)

В аппаратуре периодич. действия изучался гидрогенолиз индивидуальных углеводородов  $C_6$ — $C_{12}$  (приведен список и охарактеризована их чистота) при подаче  $H_2$  в почти стехиометрич. кол-вах, начальном давл. 580 ат и конечной т-ре реактора 730°. Во всех случаях, за исключением системы  $H_2$ — $C_6H_6$ , вначале образуются эквимол. кол-ва  $CH_4$  и  $C_2H_6$  при сравнительно высоких конц-ях  $C_3H_8$ . По мере повышения кол-ва образующегося  $CH_4$  достигается максимум образования  $C_3H_8$  и  $C_2H_6$ . Окончательное превращение исходного углеводорода в  $C_1$ — $C_3$  определяется соотношением загруженного углеводорода и  $H_2$ . Образование свободного C или продуктов полимеризации значительно лишь в случае нафталина. Описаны реактор и процедура проведения опытов.

А. Некрасов

40986. Коксование в псевдооживленном слое. Дейвидсон (Fluid coker. Davidson Robert L.), Petrol. Process., 1957, 12, № 7, 106—107 (англ.)

Описана установка для коксования тяжелых нефтяных остатков в псевдооживленном слое коксовых частиц на нефтеперерабатывающем з-де Тайдуотере, Делавер. Установка перерабатывает 6700 м<sup>3</sup> в сутки нефтяных остатков вакуумной перегонки с уд. в. 1,056. Коксование производится при 510° в реакторе (Р) диам. 8850 мм; т-ра в Р поддерживается циркуляцией коксовых частиц между Р и толкой, где часть кокса сжигается; нагретые в толке до т-ры 605° коксовые частицы возвращаются в Р в кол-ве 44 т/мин. В толке сжигается ~20% получающегося кокса или ~5 вес.% от сырья. Отходящий из толки газ, содержащий  $CO$ , сжигается в котле-утилизаторе, где вырабатывается 19,2 т/час пара с давл. 42 ат. Выходы продуктов из установки составляют (в вес.%): C и выше 9,5;  $C_4$  1,87; бензин ( $C_5$ —204°) 12,51; легкий газойль (204—338°) 10,07; тяжелый газойль (338—545°) 39,55; кокс 26,5. Тяжелый газойль поступает на каталитич. крекинг, легкий газойль идет либо на крекинг, либо на установку для обессеривания, кокс сжигается в котельной и используется для других целей. Приведена схема установки.

В. Кельцев

40987. Жидкие топлива и их свойства. Лундквист (Polttoöllyistä ja niiden ominaisuuksista. Lundqvist Lars), Tekn. aikakauslehti, 1955, 45, № 8, 176—181 (финск.; рез. англ.)

Свойства и классификация различных жидких топлив, употребляемых в Финляндии.

А. Нагаткина

40988. Характеристика и применение жидких топлив. Майхилл (Characteristics and uses of fuel oils. Myhill A. R.), Gas J., 1957, 292, № 4927, 626—628 (англ.)

Рассматриваются жидкие горючие, представляющие собой в основном нефтяные остаточные продукты и каменноугольные масла, применяющиеся как промышленные форсуночные топлива. Каменноугольные масла характеризуются числами С.Т.Ф. 50, 100, 200, 250, 300 и 400, определяющимися вязкостью продукта и представляющими т-ры, при которых обеспечивается распыл данного топлива. Для топлив нефтяно-



го происхождения определяют вязкость, уд. вес, теппотворность, т-ру вспышки, т-ру застывания, углеродистый остаток (кокс); в горючих, используемых для произ-ва газа, определяют групповой хим. состав.

А. Дворкин  
40989. Образование отложений при непрерывном сгорании нефтяных топлив. Льюис (Lewis A.). В сб.: 4-й Междунар. нефт. конгресс. 7. М, Госптехиздат, 1957, 366—380

В лабор. условиях изучалось образование зольных отложений из быстро движущихся газовых потоков. Показано, что в определенных условиях работы возможно уменьшить образование отложений путем регулирования сгорания капелек топлива изменением степени распыливания или интенсивности сгорания; прилиание золы к поверхностям зависит от начальной т-ры плавления компонентов золы, хотя некоторое образование отложений может происходить и при более низких т-рах. При более высоких т-рах, когда возможна коррозия металлич. поверхностей, соприкасающихся с золой, значительное ослабление коррозии может быть достигнуто тщательным конструированием оборудования, поддержанием т-р ниже критической, если это возможно осуществить охлаждением и увеличением теплообменных поверхностей. Уменьшение образования отложений и коррозии достигнуто с помощью присадок к топливам; однако образование отложений продолжается даже в присутствии присадок, и решающим фактором может оказаться легкость удаления отложений обычными методами очистки или обдувки.

Г. Марголина  
40990. Применение газов нефтепереработки в промышленности. Брезет (De toepassing van raffinaderijgas in de industrie. Brezet A. P. C.), Polytechn. tijdschr., 1956, A11, № 27-28, 597a—600a (гол.)

40991. Использование дуосол-процесса для удаления меркаптанов из бензина. Грик, Дьювал, Каличевский (Dualayer gasoline process to remove mercaptans. Greek Bruce F., Duval Claiborne A., Kalichevsky V. A.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 12, 1938—1944 (англ.)

Для удаления из бензинов меркаптанов в дуосол-процессе использованы 2 несмешивающихся р-рителя: водн. р-р КОН и крезилата-К, контактируемый с бензином, и водн. р-р КОН, играющий вспомогательную роль и сохраняющий экстрактивную эффективность 1-го р-рителя. Вода и КОН перераспределяются между 2 слоями, поддерживая равновесие. Вязкость р-ра повышается с возрастанием конц-ии крезилата. На фазовых диаграммах показано, что хорошее расслаивание рабочего слоя от бензина достигается при вязкости 12 сст при 40° и даже при 150 сст при 65,5°. Содержание  $H_2O$  в рабочем р-ре регулируется т-рой и давлением в отпарной секции. Состав КОН- и К-крезилатного рабочего р-ра зависит от равновесия слоя вода — щелочь в емкости, где отделенный рабочий р-р вновь контактируется с КОН. Даны схема и описание технологич. процесса на з-де компании «Магнолия».

А. Некрасов  
40992. Улучшение ингибиторной очистки бензина. Рампино, Горем (Better inhibitor sweetening. Rampino L. D., Gorham W. J.), Petrol. Process., 1957, 12, № 1, 46—49 (англ.)

При обычной очистке сырого крекинг-бензина добавкой ингибитора (И) фенилендиаминного типа и контактированием с NaOH и воздухом в бензине (Б) образуются перекиси, повышающие смолообразование Б. Для понижения смолообразования приходится снижать конец кипения Б. По новому способу очистки к Б немедленно после получения добавляют И (0,0025%) и Б контактируют со смесью NaOH, возду-

ха и небольшого кол-ва докторского р-ра. Вся масса поступает в резервуар, откуда отстаивающийся щелочной слой непрерывно подается на рециркуляцию. Испытания и опыт заводской работы показывают, что применение докторского р-ра сильно снижает период выдерживания Б после контактирования, необходимый для окисления меркаптанов в дисульфиды, устраняет образование перекисей и смол, повышает октановое число Б, снижает потребное кол-во И и устраняет необходимость снижения конца кипения Б. При заводской очистке с докторским р-ром и без него период выдерживания составляет 2 недели и 1 день, перекисное число 1,5—2 и 0,2—0,4 соответственно. Действие докторского р-ра объясняется легкостью образования меркаптидов Pb и скоростью окисления их перекисями, при котором перекиси разрушаются, Pb при этом окисляется и восстанавливается, так что требуется < 5% стехиометрич. кол-ва Pb. Подобно Pb действуют Bi и Tl, но не Cd.

А. Равиконич  
40993. Электролитический метод регенерации отработанной щелочи. Прошкин А. А., Новости нефтехим. Нефтепереработка, 1957, № 9, 14—15

Проведены опыты по электролитич. регенерации отработанной щелочи (ОЩ) с нефтеперерабатывающих з-дов. При использовании в электролизере в качестве полупроницаемой перегородки ткани бельтинга выход NaOH высокой чистоты достиг 95—100% при конц-ии 7,9—22,6% (до 30%); цикл регенерации 1—2 дня. Сделан вывод о возможности регенерации ОЩ электролизом; приведена схема лабор. установки для электролиза.

А. Вавилова  
40994. Очистка моторных масел с помощью крезолов. Вамош, Закар (Motorolaj finomítása krezollal. Vamos Endre, Zakar Pal), Magyar kémiai lapja, 1955, 10, № 5, 114—149 (венг.)

40995. Способ получения легких углеводородов из отходящих газов. Скала (Způsob získávání lehkých uhlovodíků z odpadních plynů. Skala J.), Paliva, 1957, 37, № 12, 418 (чешск.)

Рассмотрена возможность получения легких углеводородов, напр.  $C_2H_4$ , из отходящих газов, напр. газов крекинга, без предварительной их осушки и без применения низких т-р. По предлагаемому варианту технологич. схемы процесс осуществляется в абсорбционной колонне с 4—8 тарелками и в дистилляционной колонне; в качестве абсорбента служат легкие углеводороды, выделяемые из того же газа, а состав их подбирается в зависимости от состава разделяемого газа. На расчетном примере с заданными технологич. параметрами процесса показана осуществимость выделения  $C_2H_4$  из крекинг-газа по такой схеме и ее преимущества по сравнению со схемами, использующими низкие т-ры.

К. З.  
40996. Синтетический церезин, его свойства и применение. Хейфец Е. М., Липовская К. С., Ильин Б. И., Мухина А. В., Химия и технология топлив и масел, 1958, № 1, 52—57

Изучены физ.-хим. свойства синтетич. церезина (СЦ) — фракции углеводородов синтеза, кипящей > 450°. СЦ отличается высокой т-рой плавления, большой твердостью, хорошими диэлектрич. свойствами, устойчивостью против коррозии, влагонепроницаемостью. К недостаткам СЦ относятся значительная усадка при остывании, недостаточная морозостойкость, хрупкость и склонность к окислению при т-рах порядка 120—140°. Показано, что при добавлении к СЦ ингибитора (циатим-702, янол и др.) достигается его термостабильность; усадка уменьшается путем продувки воздухом при 120° в присутствии ингибитора. Определены области применения СЦ, используемого в качестве заменителя природного церезина, воска и парафина.

А. Нараткина

40997. Синтез Фишера-Тропша и его значение для промышленности по переработке парафина. Цизеке (Die Fischer—Tropsch-Synthese in ihrer Bedeutung für die Wachsverarbeitenden Industrien. Ziesecke K.-H.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1957, 59, № 6, 409—414 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Обзор истории развития синтеза Фишера-Тропша; описание различных вариантов процесса, направленных на получение высокомолекулярных парафинов с высокой т-рой плавления и низкой пенетрацией. Синтез последних, а также переработка сырого парафина, его превращение в спец. виды парафина и промышленное использование различных парафинов рассматриваются более подробно.

Б. Энглин  
40998. Исследование физико-химических свойств битума методом термографического анализа. Гундер О. А., Смирнов В. М., Тр. Харьковск. автоб.-дор. ин-та, 1957, вып. 19, 87—93

Исследовались структурные превращения, происходящие в битуме (Б) и его компонентах, по величине тепловых эффектов при их нагревании от  $-20$  до  $+80^\circ$  (скорость нагревания  $1,5^\circ$  мин). Для случаев небольших тепловых эффектов фазовых превращений применялась дифференциальная запись (разность т-р исследуемого образца и эталона в одинаковых условиях). По результатам опыта строилась кривая время—т-ра, по изменению углового коэф. которой можно судить о фазовых превращениях образца. Различный групповой состав исследованных Б обуславливает, очевидно, их физ.-мех. свойства; преобладание компонентов определенной группы (масел, смол или асфальтенов) влияет на общую кривую нагревания. Показано, что х-м. природа смол, масел и асфальтенов различна и что наиболее устойчивой группой в Б являются смолы.

А. Вавилова  
40999. Возражение по поводу замечаний к работе Пецольда «Получение белого парафина с помощью селективных растворителей». Пецольд (Entgegnung auf die Bemerkung zu der Arbeit: «Zur direkten Gewinnung von Weißparaffin mit selektiven Lösungsmitteln». Peczold, Brennstoff-Chemie, 1956, 37, № 17-18, 283 (нем.)  
См. РЖХим., 1957, 58473.

4100. Синтетический церезин вместо естественного. Нейштадт М. М., Радиотехн. произ-во, 1957, № 14, 52

Нефтяной пром-стью освоено произ-во высококачественного синтетич. церезина (СЦ) (ГОСТ 7658-55), применяемого для пропитки катушек трансформаторов и дресселей. СЦ обладает повышенной, по сравнению с озокеритовым церезином, теплоемкостью (т-ра капл.  $\geq 90^\circ$ ) и низкой стоимостью. Испытания силовых трансформаторов, подвергнутых вакуум-пропитке в смеси 80% СЦ и 20% канифоли, дали положительные результаты. Приведены сравнительные данные анализа СЦ и озокеритового церезина.

А. Нагаткина  
41001. О текучести тонких битумных пленок. Зоммер (Über das Fließvermögen dünner Bitumenfilme. Sommer Albert), Strasse und Autobahn, 1957, 8, № 1, 10—15 (нем.)

Обсуждаются явления, связанные с определенными свойствами тринидадского озерного асфальта, его текучестью в холодном состоянии и вместе с тем большой устойчивостью. Превращение асфальто-песчаных смесей при давлении наполнителя без увеличения кол-ва связующего в массу, текучую в горячем состоянии, объясняется новым распределением связующего в структуре при образовании равномерных капиллярных пленок вокруг каждого элемента структуры. Текучесть массы при нагревании и повышение стабильности при т-ре ниже т-ры плавления объясняются по

законам течения в капиллярах внутренним трением. Указано на развитие в настоящее время несущих дорожных покрытий с высокой гибкостью из битумированного грубозернистого щебня.

А. Кузьмина  
41002. Исследование битуминозных вяжущих материалов в тонких пленках. Леттерс (Versuche zur Prüfung von bituminösen Bindemitteln in dünnen Spreitschichten. Letters Karl), Bitum., Teere, Asph., Pechе und verw. Stoffe, 1956, 7, № 3, 83—92 (нем.)

Каплю р-ра битуминозного вяжущего материала (ВМ) в смеси хлорбензола и тетралина наносили на поверхность воды и р-ров NaOH, HCl и других в-в и получали пленки толщиной 0,3—2 м. Сопоставлением микрофотографий пленок исследованы процесс старения ВМ под влиянием р-ра  $\text{KMnO}_4$  и УФ-света, коагуляция и другие свойства ВМ.

А. Тяжелова  
41003. Нефтяные битумы. Берге (Asphaltbitumen. Berge J. van den), Water, 1956, 40, № 21, 284—287 (голл.)

Возможность получения битума с известными свойствами из данного сырья устанавливают с помощью диаграммы: пенетрация битума при  $25^\circ$  и т-ра его размягчения по способу кольца и шара при различных глубине отгонки или степени окисления нефтяного сырья; полученные дистилляционная кривая и кривая окисления ограничивают на диаграмме поле возможных колебаний свойств битума. Влияние на битум повышенной т-ры характеризуют индексом пенетрации; в зависимости от величины последнего и от физ.-мех. свойств битумов последние отличаются в твердом состоянии хрупкостью или эластичностью (окисленные битумы) и соответственно применяются для пропиток, дорожных покрытий и т. д.

К. Герцфельд  
41004. Производство битумов в Венгрии. Вайта (Bitumengyártásunk kérdései. Vajta László), Magyar kémik, lapja, 1955, 10, № 2, 39—42 (венг.)

41005. Битум и разжижитель. Составное связующее в дорожном строительстве. Баскин (Asphalt and flux oil. Baskin Charles M.), Canad. Oil and Gas Inds, 1956, 9, № 11, 87—90 (англ.)

Излагается применение порошковидного битума с разжижителями в дорожном деле при произ-ве черных покрытий холодным способом. Глубина проникания битума для превращения его в порошок должна быть 0 при  $25^\circ$ , а с помощью разжижителей из таких битумов можно получать связующие с глубиной проникания 30—300 при  $25^\circ$ . Смешение битумного порошка и разжижителя (с началом кип.  $205^\circ$  и вязкостью при  $44^\circ$  300 спуаз) с минер. агрегатом может осуществляться как в смесителях, так и на месте, что представляет большие удобства при постройке дорог, причем получают качеств. покрытия.

А. Кузьмина  
41006. Применение и испытание добавок, повышающих сцепление битума с каменным материалом. Крус, Калиновский (Use and testing of asphalt coating additives. Crews L. T., Kalinowski M. L.), Roads and Streets, 1956, 99, № 2, 127—131 (англ.)

Полевые испытания применения добавок (Д) показали, что последние улучшают обволакивание битумом влажного каменного материала, улучшают сцепление битума с каменным материалом и ускоряют работу. Д также уменьшают слеживаемость холодных асфальтов при хранении их в штабелях и увеличивают морозостойкость готовых покрытий. Хорошо подобранные Д эффективны как при щелочном (известняки), так и при кислом (гравий) каменном материале. Предложено 2 метода испытания Д. 1. Метод механич. смешения состоит в смешении увлажненного минер. материала с испытуемым связующим в лабор.



смесителе с последующей оценкой сцепления битума с каменным материалом. II. Метод механич. отсева основан на том, что хорошо обволокнутые битумом частицы каменного материала не просеиваются через сито. Описана методика предложенных испытаний и приведены результаты лабор. испытаний различных Д. А. Кузьмина

**41007. Асфальтовые кровельные покрытия.** Рик (Asphalt-Dachbeläge. Rick Anton W.), Bitum., Teere, Asph., Pechе und verw. Stoffe, 1957, 8, № 1, 20—22 (нем.)

Рассматриваются причины разрушений главным образом трещин в кровлях из твердого литого асфальта. Для предупреждения растрескивания таких кровель при укладке должно быть обращено особое внимание на то, чтобы смеси не были слишком жирными. При укладке необходимо также учитывать возможность сдвига основания, а также напряжения, возникающие при охлаждении.

**41008. Эксплуатационная характеристика осушающих агентов.** Харрелл (First report from Gabe on desiccant performance. Harrell A. G.), Petrol. Refiner, 1957, 36, № 8, 138—140 (англ.)

Кратко описывается установка для осушки газов на 3-де в Гэби (Теннесси, США) прежде, чем они поступают на глубокое охлаждение до  $-76^{\circ}$ ; производительность установки  $\sim 27$  млрд.  $\text{м}^3/\text{сутки}$ . На опыте 5-летней эксплуатации дается характеристика эффективности различных осушающих агентов: активированного боксита, силикагеля, гранулированной и таблетированной окиси алюминия, применявшихся в 16 дегидрататорах с общей загрузкой 260 т осушающего агента. Наиболее эффективными оказались силикагель и таблетированная окись алюминия.

**41009. Водородная установка для улучшения качества нефтепродуктов.** Класс (The hydrogen plant... will upgrade intermediates and products. Class J. V.), Oil and Gas J., 1957, 55, № 24, 184—186 (англ.)

Приведены технологич. схема и описание установки для получения водорода, который получается из  $\text{C}_3\text{H}_8$  каталитич. конверсией с водяным паром; производительность водородной установки по  $\text{H}_2$  850 000  $\text{м}^3/\text{сутки}$ . Вследствие того, что исходный  $\text{C}_3\text{H}_8$  содержит  $\text{C}_2\text{H}_6$ , легко образующий при конверсии кокс, он подвергается предварительному гидрообессериванию, при котором  $\text{C}_2\text{H}_6$  гидрируется в  $\text{C}_2\text{H}_6$ , а S-соединения в  $\text{H}_2\text{S}$ . Процесс конверсии проводится при давл. 8,5 ат и t-ре  $788^{\circ}$ ; полученный газ охлаждается, компримируется до 20 ат, отмывается от  $\text{CO}_2$  р-ром  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и направляется на 2-ю ступень конверсии CO. После 2-й ступени газ отмывается от  $\text{CO}_2$  р-ром моноэтаноламина, остатки CO и  $\text{CO}_2$  удаляются процессом метанизации, после чего концентрация  $\text{H}_2$  в газе составляет 95 мол.%; газ компримируется до 54 ат и направляется на установки гидроочистки. Суточные расходы на установку для получения  $\text{H}_2$  составляют: пара 2500 т (производится пара за счет утилизации тепла 1130 т), топливного газа 1750 млн. ккал, электроэнергии 4700 кв. В. Кельев

**41010. Получение ацетилен из природного газа.** Сасаки, Кагаку корё, 1956, 7, прилож. № 1, 135—139 (японск.)

Популярная статья. Библ. 13 назв.

**41011. Распределение природного газа под средним давлением в жилищном массиве.** Анри (Una distribuzione di gas naturale a media pressione ad un agglomerato di 350 casette. Henry Jean), Gas, 1956, 6, № 10, 292—295 (итал.)

Описывается опыт распределения газа под средним давлением (3 ат) при газификации 350 домов, расположенных на площади 22 га. Затраты на устройство

распределительной сети снижаются при этом по сравнению с обычными на  $\sim 30\%$ . В. Щенни

**41012. Об использовании рудничного газа.** Такэ-тани, Сиабока, Кагаку корё, Chem. Ind. (Japan), 1956, 7, № 11, 8—12 (японск.)

**41013. Замена компонентов газовых смесей как средство регулирования технических параметров горения.** Йорде (Beeinflussung der brenntechnischen Eigenschaften von Gasgemischen durch Austausch der Gase. Jorde Walter), Gas, Wasser, Wärme, 1957, 11, № 10, 227—235. Diskuss., 235 (нем.)

Основными технич. параметрами, характеризующими топливные свойства горючей газовой смеси, являются теплопроизводительность, скорость горения и уд. вес газа, — характеристики, зависящие от состава газовой смеси. Рассматриваются вопросы, связанные с частичной заменой в городском хозяйстве и промышленности искусств. газов, напр. генераторного, коксового и др. природным газом, состоящим на 96% из  $\text{CH}_4$ . Приведены состав и характеристики типового венского городского газа и входящих в его состав природного и искусств. газов, а также различные варианты смесей, обладающих близкими технич. характеристиками горения. Изучалось влияние на параметры сгорания содержания в газе отдельных компонентов таких, как  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$  и CO. Л. Пашковская

**41014. Экономика производства высокооктанового бензина.** Керри (Economics of producing high octane pool gasoline. Curry S. W.), Petrol. Engr., 1957, 29, № 5, C-6—C-9 (англ.)

Ожидается, что среднее октановое число автобензинов (по исслед. методу), составлявшее в 1956 г. 92,2, к 1965 г. будет практически  $> 100$ ; для обычных сортов бензина 98, для высших 107. Кратко рассматриваются современные технологич. процессы получения высокооктановых бензинов. Обсуждаются различные варианты состава бензинов из компонентов, полученных в перечисленных процессах, и приводятся расчеты стоимости повышения октанового числа автотоплива до необходимого уровня. И. Рожнов

**41015. Получение водорода непрерывным термическим разложением углеводородных газов.** Иоффе В. Б., Заглюдин Л. С., Химия и технол. топлива и масел, 1957, № 12, 52—56

Рассматривается получение  $\text{H}_2$  разложением углеводородных газов на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  или коксе. В качестве сырья могут быть использованы углеводородные газы любого состава. М. Пасманик

**41016. Вопросы очистки и смешения бензинов.** Саймондс (Linear programming solves gasoline refining and blending problems. Symonds Gifford H.), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 3, Part 1, 394—401 (англ.)

Иллюстрировано применение матричного исчисления для оценки эффективности методов получения и очистки бензинов. Е. Ивченко

**41017. О самовоспламенении углеводородо-воздушных смесей.** Соколик А. С. В сб.: Поршневые двигатели внутр. сгорания. М., АН СССР, 1956, 83—92

Обсуждается вопрос о низко- и высокотемпературном типах воспламенения углеводородов, характеризующихся: первый — многостадийностью и объемным характером образующегося при этом начального очага пламени, и второй — одностадийностью и точечным характером образующегося начального очага пламени. Рассматривается механизм холодных пламен, причем отмечается, что образование перекисных соединений и альдегидов следует рассматривать как два возможных пути вырожденных разветвлений цепи, которые определенным образом взаимодействуют в реальном процессе низкотемпературного окисления углеводородов. Б. Энгелин

41018. Химизм образования отложений в камере сгорания. Микита, Стерджис (в подл. Старджис Б. М.) (Mikita J. J., Sturgis B. M.). В сб.: 4-й Междунар. нефт. конгресс. 7. М., Гостоптехиздат, 1957, 386—406

Установлено, что при работе на этилированном бензине отложения (ОТ) в камере сгорания карбюраторного двигателя состоят на 5—15% из слоя углеродистого материала (у стенки камеры) и верхнего слоя, состоящего главным образом из Pb-солей. Последние образуются при взаимодействии PbO с SO<sub>2</sub> и HCl на поверхности, а не в газовой фазе. Галогениды Pb легко удаляются испарением. После пуска двигателя кол-во ОТ растет до пробега 5000—8000 км, затем наступает равновесие вследствие улетучивания, отслаивания и выщербливания ОТ. При увеличении ОТ повышается требуемое октановое число (ТОЧ) бензина вследствие главным образом усиления теплоизоляции камеры; меньшее значение имеет уменьшение объема камеры. Горячая поверхность ОТ вызывает преждевременное воспламенение (ПВ) топливной смеси, что также повышает ТОЧ. Кол-во ОТ уменьшается при длительной езде с большой нагрузкой. Применение дистиллятных масел снижает вес ОТ и ТОЧ. ПВ от ОТ может быть снижено Р-органич. присадками к маслам, подбором состава бензина, а также снижением его конца кипения. Добавка тетраэтилсвинца повышает стойкость бензина к ПВ. А. Равикович

41019. Испытание тяжелых топлив на двигателе. Крессуэлл (Heavy fuel and the mirrlees. K. 3. Cresswell F.), Techn. J. Brush Group, 1955, 3, № 3, 39—40 (англ.)

Проведено 500-час. испытание на топливе вязкостью ~9 ст., содержащем 1% добавки, с замером т-ры выхлопных газов, расхода топлива и т. д. Уже после 100 час. работы двигателя отмечено начало образования углеродистых отложений. После 500 час. на седле всасывающего клапана отложился нагар и требовалась его замена. Спец. термостойкое клапанное седло с антикоррозионным покрытием в виде пятюокиси ванадия, при продолжении испытания также оказалось не удовлетворительным. Новые испытания проводили с введением моющей добавки — изопропилнитрата, применяющегося в качестве добавки, повышающей цетановое число дизельных топлив на двигателе 24, 7/26, 7 с 750 об/мин, при этом замечена определенная тенденция к смягчению углеродистых отложений (поршень, клапаны). Испытывавшееся топливо имело вязкость при 38° 17 ст (дополнительные физ. данные приведены в таблице). Наиболее успешными оказались испытания на топливе с вязкостью 9 ст. Приняв величину износа 0,076 мм за 1000 час., срок службы цилиндра определится в 100 000 час. При вскрытии поршневой группы оказалось, что внутренняя поверхность не подверглась коррозии, нагарообразование в цилиндре было меньше, чем в предшествующих испытаниях, и нагар легко удален. Испытания, проведенные на топливе с вязкостью 17 ст в течение 1000 час. при нагревании до 71° и центрифугировании, прошли удовлетворительно. Для двигателя типа «К» рекомендуется пользоваться топливом вязкостью 9 ст. Испытания были проведены на средневысотных топливах, но авторы не решаются распространить полученные результаты на прочие топлива без учета их природы и процессов очистки на основе только физ. характеристик. Заключение: дальнейшие испытания показали, что на многих установках сложные охлаждающие устройства могут быть ликвидированы. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 52241. О. Кальницкий

41020. Некоторые резервы снижения себестоимости автотракторных масел. Шейнина О. Б., Тр. Азерб.

индустр. ин-та, 1957, вып. 19, 288—299 (рез. азерб.)

Рассмотрены важнейшие факторы снижения себестоимости автотракторных масел на нефтезаводе им. Сталина — одном из крупнейших предприятий по произ-ву этих масел.

А. Вавилова

41021. Исследования по вопросу окисления смазочных масел. Бонаугури, Джусте, Ячини, Розетти. В сб.: 4-й Междунар. нефт. конгресс, 7. М., Гостоптехиздат, 1957, 125—145

Проведено исследование зависимости между физ. свойствами и поведением масел при окислении с целью классификации торговых сортов масел и сравнения действия различных присадок. Масла различных сортов испытывались на коррозию по методу Санбери-Беккера при 110, 140 и 170° в течение 144—336 час. с заменой свинцовых пластинок каждые 24 часа и одновременным отбором проб; определялись уд. вес, вязкость, кислотность, число омыления, нерастворимый осадок, коррозия, мол. вес, анилиновая точка. Показано, что все исследуемые показатели зависят от переменной величины  $\varepsilon = eM$ , где  $M$  — мол. вес,  $e$  — содержание нафтенов. Г. Марголина

41022. Способность масла выдерживать высокие нагрузки. Мак-Аллистер, Боббен (Carrying the load. McAllister S. H., Beaubien S. J.), Proc. Amer. Petrol. Inst., 1955, Sec. 2, 35, 59—66 (англ.)

Указывается, что т-ра, вязкость и хим. состав масла, а также содержание в последнем присадок определяют противоизносные свойства масла при высоких нагрузках; подчеркивается значение, которое приобретают противозадирные присадки к маслам, содержащие Cl<sub>2</sub>S и P. Приведены результаты испытаний, полученные с помощью радиоактивных индикаторов и свидетельствующие о способности противоизносных присадок уменьшать износ и повышать несущую способность масла; область применения масел с такими присадками: гипоидные передачи, гидравлич. приводы клапанов и др. Отмечается, что применение дешевых масел — масел без присадок, обходится дороже, чем использование масел с присадками, так как последние обеспечивают более длительную эксплуатацию механизмов. А. Вишпер

41023. Смазочные материалы (в частности смазочные масла) для текстильных машин. Сакураи, Сэньи гаккайси. J. Soc. Text. and Cellulose Ind. Japan, 1956, 12, № 2, 125—129 (японск.)

41024. Присадки к смазочным маслам. Холмс (Oil additives. Holmes S. E.), J. Junior Instn Engrs, 1957, 68, № 3, 59—84 (англ.)

Рассматривается применение присадок для улучшения эксплуатационных свойств моторных и трансмиссионных масел, приводятся методы оценки их эффективности и сравнительные результаты, полученные при использовании различных присадок. Библ. 12 назв. А. Равикович

41025. Поведение смесей масел для холодильных машин с хладагентом «Генетрон 141». Уокер, Сахновский, Розен (Behavior of refrigerant oils and Genetron-141. Walker Walter D., Sakhnovsky A. A., Rosen Shelvin), Refrig. Engng, 1957, 65, № 3, 38—45 (англ.)

Описывается методика исследования и приводятся данные взаимной растворимости минер. масел с вязкостью 32—65 сст при 38° и Генетрона 141 или Фреона 22 (монохлордифторметана).

В. Шекин

41026. Расширение области применения консистентных смазок. 2. Симпсон, Мак-Ларен (More uses found for solid lubricants. Part 2. Simpson W. J., McLaren M. C.), Plant, 1957, 15, № 1, 52—54 (англ.)

После краткого рассмотрения антикоррозионных свойств смазок разного типа, значения пенетрации



перемешанной смазки для характеристики ее рабочих свойств и применимости смазок в условиях больших скоростей, рассматриваются некоторые ускорившиеся взгляды на ограничение применения смазок различных типов. Так, Са-смазки, не стабилизированные водой, могут применяться при  $t$ -ре выше 93° и для смазывания антифрикционных подшипников; Na-смазки иногда могут использоваться во влажной атмосфере, некоторые Са- и Li-смазки неприменимы в этих условиях; водоустойчивые смазки, не содержащие антикоррозийной присадки, не защищают от коррозии. Часть 1 см. РЖХим, 1958, 9336.

Э. Левина

**41027. Влияние температуры на нефтяные консистентные смазки.** Уинклер (The influence of temperature on petroleum lubricating grease. Winkler H. W.), Blast Furnace and Steel Plant, 1956, 44, № 11, 1287—1290 (англ.)

Рассматривается влияние  $t$ -ры на свойства консистентных смазок (КС) в том числе на кристаллич. структуру загущающих мыл, текучесть, адгезионные и когезионные свойства. Отмечается влияние фактора времени на изменения, происходящие в КС. Рекомендуются при хранении КС избегать значительных колебаний  $t$ -ры. Оптимальной  $t$ -рой хранения считается 21—27°. Отмечается недостаточность существующих методов лабор. контроля КС (пенетрация,  $t$ -ра каплепадения и др.), не позволяющих предсказать поведение смазки в рабочих условиях.

Р. Ошер

**41028. Структура загустителей консистентных смазок.** Мак-Клееллан, Корте (Structure of lubricating grease thickeners. McClellan A. L., Cortes J., Jr), Petrol. Engr, 1956, 28, № 5, C-49—C-51, C-53 (англ.)

Проведено исследование в электронном микроскопе структуры консистентных смазок, загущенных неорганич. в-вами и мылами. Электронограммы показывают, что неорганич. загустители имеют структуру аэрогелей и представляют собой либо спутанную массу идентичных волокон или скопление сфероидов. Последние характерны для аэрогелей эфиров кремневой к-ты. Мыла имеют сплошную волокнистую структуру.

М. Липец

**41029. Бентонитовые консистентные смазки.** Фэррис (Some aspects of bentone greases. Fariss R. E.), Nlispokesman, 1957, 20, № 10, 10—16 (англ.)

Рассматривается получение консистентных смазок на основе минер. масел, загущенных Бентоном-34 (диметилдиоктадециламмонийбентонит), и влияние способа гомогенизации диспергирующих агентов (метанол, ацетон) и других факторов на поведение и свойства смазок.

В. Шекин

**41030. Коллоидальный сернистый молибден.** Кей (Kolloidial molybdaendisulfid. Kay F. Gordon), Maskin-ind., 1956, 7, № 2, 69—70 (датск.)

Описывается применение колл.  $\text{MoS}_2$  в качестве смазочного материала.

А. Н.

**41031. Уменьшение коэффициента трения при применении дисульфидного молибдена.** Бессьер (La réduction du coefficient de frottement par l'utilisation du bisulfure de molybdène. Bessiere Pierre), Technica (France), 1957, 25, № 211, 1—6 (франц.)

М. П.

**41032. Фрикционные свойства дисульфидного молибдена.** Миджли (The frictional properties of molybdenum disulphide. Midgley J. W.), J. Inst. Petrol., 1956, 42, № 395, 316—319. Discuss., 319—322 (англ.)

Фрикционные свойства  $\text{MoS}_2$  в отсутствие связующих добавок исследовались на кольцах из мягкой стали с диам. 7,14 и шириной 0,93 см.  $\text{MoS}_2$  наносился на кольца в виде суспензии в  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Два кольца, разделенных пленкой  $\text{MoS}_2$  толщиной 0,5 мкм, прижи-

вались друг к другу под уд. давл. 4 кг/см<sup>2</sup>, верхнее кольцо закреплялось неподвижно, нижнее вращалось со средней скоростью скольжения 28 см/сек. Содержание влаги в  $\text{MoS}_2$  при установившемся равновесии с комнатным воздухом, имеющим относительную влажность 55—65%, было 1,1%. Начальный коэф. трения (КТ) при этом был 0,2 и он непрерывно снижался при относительном вращении колец и упал через 3 часа до 0,05, при повышении  $t$ -ры верхнего кольца с 22 до 50°. Если затем кольца охлаждались в сухом воздухе и вновь испытывались, то КТ сохранял значение 0,05, при охлаждении в комнатном воздухе КТ повышался до 0,15. Автор делает вывод, что КТ уменьшается вследствие понижения содержания влаги в  $\text{MoS}_2$  и показывает, что результаты других авторов согласуются с этим выводом. Применение  $\text{MoS}_2$  в смеси с маслом или другой гидрофобной жидкостью может улучшить действие  $\text{MoS}_2$  за счет снижения влажности.

А. Равякович

**41033. Смазка для конвейеров на основе дисульфидного молибдена.** Джост (Molybdenum disulphide as an aid to the lubrication of difficult conveyors. Jost H. Peter), Metal Finish., J., 1957, 3, № 27, 99—102 (англ.)

Описан новый тип смазок для конвейеров, применяемых в тех случаях, когда стандартные смазочные материалы оказываются непригодными. Смазки представляют собой пасты, полученные из чистого  $\text{MoS}_2$  (с частицами, размером 0,5—2 мкм) с определенным кол-вом полиалкиленгликоля, с введением соответствующих добавок и стабилизаторов. Описанные смазки имеют значительные преимущества по сравнению с обычными, благодаря высоким противоизносным свойствам, низкому коэф. трения, хим. инертности, а также высокой термостойкости, достигающей 425° в обычных условиях и 1090° в отсутствие воздуха.

М. Ваньин

**41034. Дифтордихлорметан для смазки.** Меррей, Джонсон, Суайкерт (Difluorodichloromethane. Murray S. F., Johnson R. L., Swikert M. A.), Mech. Engng, 1956, 78, № 3, 233—236 (англ.)

Описываются результаты испытания на спец. приборе  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  (I) в качестве смазки поверхностей различных металлов. Найдено, что I можно применять для смазки трущихся стальных поверхностей одинаковой твердости (обе мягкие или обе твердые). Для смазки поверхностей из Ag, Cu, инструментальной и мягкой стали I применять нельзя.

М. Энглин

**41035. Вязкость минеральных масел.** Кахила (Maaöllyjen viskositeetista. Kahila Seppo K.), Suomen kem., 1956, 29, № 3, 78—86 (финск.)

**41036. Определение нормальных парафинов в свободных от олефинов керосиновых дистиллятах методами «на молекулярном сите» и рефрактометрии.** Шварц, Брассо (Determination of normal paraffins in olefin-free petroleum distillates by molecular sieve sorption and refractometry. Schwartz R. D., Brasseaux D. J.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 7, 1022—1026 (англ.)

Метод заключается в выделении разгонкой узких фракций, содержащих индивидуальные  $n$ -парафины, хроматографии каждой фракции и определении коэф. рефракции элюата, свободного от  $n$ -парафина. Из исследуемого дистиллята на колонке диам. 25 мм и длиной ~ 90 см (10 теоретич. тарелок) выделяют фракции: 84—112°, 112—138°, 138—162° и 162—185°. Каждую фракцию исследуют отдельно, переносят ее в делительную воронку и прибавляют со скоростью 10 капель в 1 мин. в колонку, наполненную 34 г синтетич. цеолита «Линде тип 5 А, молекулярное сито» со средним размером пор 5 А, размер частиц 14—30 меш. Уплотнение в колонке производят вибратором. Отби-

рают 8 мл элюата и определяют его коэф. рефракции. Содержание парафина определяют по ф-ле: % парафина (об.) =  $100(b - c)/b - a$ , где  $b$  — коэф. рефракции элюата,  $c$  — тоже для исходной фракции дистиллята,  $a = 1,3851; 1,3951; 1,4031$  и  $1,4097$  соответственно для каждой из отобранных фракций. Описанным способом с точностью более 1% были определены гептан, октан, нонан и декан.

Д. Васкевич  
41037. Методы анализа природных газов. Верьен (Analyse des gaz naturels; méthodes et applications. Verrien J. P., Rev. Inst. franç. pétrole, 1956, 11, № 5, 641—683 (франц.; рез. англ.)

Рассматриваются ряд практически важных вопросов анализа природного газа: равновесие газ — жидкость, отбор и хранение проб, хроматография, масс-спектрометрия, ректификация и очистка газов, а также определение углеводородных примесей, мол. веса и сжимаемости газа. Приводится пример хим. анализа и определения физ. и физ.-хим. свойств природного газа из месторождения Сен-Марсе (Франция). В. Шекин

41038. Ускоренный метод определения азота в нефтях и нефтепродуктах. Разумов Н. В., Жестков Д. К., Изв. вост. фил. АН СССР, 1957, № 11, 60—62

Сущность предлагаемого авторами ускоренного микрометода заключается в разрушении навески испытуемого продукта (2—10 мг) 1 мл  $H_2SO_4$  при нагревании, разложении образовавшегося сернистого аммония 35 мл 30%-ного NaOH до  $NH_3$  и определении последнего колориметрически с помощью 5—6 капель реактива Неслера (дается описание методики). Сравнение данных анализа различных нефтей по обычно применяемому методу Кельдаля (требующему более длительного времени на определение) и по ускоренному микрометоду показало, что последний дает практически одинаковые результаты с методом Кельдаля.

А. Нагаткина

41039. Об определении тетраэтилсвинца в моторных топливах методом пламенной фотометрии. Линне, Вюльфкен (Beitrag zur flammenphotometrischen Bestimmung von Bleitetraäthyl in Vergaserkraftstoffen. Linné Wilhelm, Wulfken Hans Dieter), Erdöl und Kohle, 1957, 10, № 11, 757—758 (нем.)

Усовершенствованное и упрощенное определение тетраэтилсвинца (ТЭС) в моторном топливе методом пламенной фотометрии состоит в следующем: определяют интенсивность лучеиспускания испытуемой пробы при 405,8 мк ( $a$ ), 402,0 мк ( $b$ ) и снова при 405,8 мк ( $d$ ) после добавления известного кол-ва ТЭС ( $c$ ), обычно 0,03 об.%. Искомое содержание ТЭС в об.%. составит  $(a - b)c/(d - a)$ , причем  $a$ ,  $b$  и  $d$  выражены в делениях шкалы прибора. Ошибка определения не превышает  $\pm 0,001$  об.%. ТЭС.

М. Пасманик

41040. Об упрощении метода анализа гуминовых веществ в УЩР. Гурвич М. М., Джалиладе Т. А., Химия, инст. эсерлери. АзербССР Эльмэр Акад. Тр., Ин-та химии АН АзербССР, 1957, 16, 131—136 (рез. азерб.)

Разработан упрощенный метод анализа гуминовых в-в в углещелочном реагенте (УЩР) на основе метода Баранова, заключающийся в том, что вместо 24 час. на отстой дается 1 час, а вместо 750 мл отфильтровывают 7 мл. Продолжительность анализа сокращена с 36 час. до 2 час.

А. Вавилова

41041. Быстрый хроматографический анализ загущенных мылом консистентных смазок. Пауэрс, Пил (Rapid chromatographic analysis of soap-thickened lubricating greases. Powers George W., Jr, Piehl Frank J.), Analyt. Chem., 1958, 30, № 1, 28—31 (англ.)

Разработан простой хроматографич. метод определения мыла и масла в загущенных мылами консистентных смазках, полученных из нефтяных, силиконовых или синтетич. эфирных масел. Анализируемая смазка растворяется в  $CHCl_3$  и при перемешивании гидролизует  $C_2H_5SO_3H$ . Р-р переносится в адсорбционную колонну с силикагелем, пропитанным этаноламином. Элюируют маслом  $CHCl_3$  и далее жирную к-ту 5%-ным р-ром  $CH_3COOH$  в  $CHCl_3$ . Р-ритель удаляется из обоих элюентов и остатки определяются весовым путем. Приведены примеры анализов смазок (Al-стеарат, Li-и Ca-оксистеарат на маслах: нефть — диоксидадипат, нефть — силикон). Точность метода эквивалентна таковой по ASTM. Средние отклонения при выделении масла и к-ты составляют 0,26 и 0,12% (вес.) соответственно. Приведено описание хроматографич. колонны и процедуры определения.

А. Некрасов

41042. Новый метод определения реологических свойств асфальтовых битумов. Ортега (Une nouvelle méthode pour déduire les propriétés rheologiques des bitumes asphaltiques. Ortega J. J.), Bull. Réunion internat. lab. essais et rech. matér. et constr., 1957, № 34, 35—52 (франц.)

Описан прибор (с коаксиальными цилиндрами) и метод для определения вязкости битумов в абс. единицах.

И. Смирнова

41043 К. Нефтехимическая промышленность капиталистических стран. (Техно-экономические показатели и технологические схемы нефтехимических процессов.) Фейгин А. Л. М., ЦНИИТЭНефть, 1957, 207 стр., илл., 12 руб.

41044 К. Технические материалы в нефтеперерабатывающей промышленности. Айксингер (Az ásványolajfeldolgozó ipar szerkezeti anyagai. Aiklinger István. Budapest, 1954 (1955), 981., 18, 50 Ft (венг.)

41045 К. Влияние условий синтеза крекирующих катализаторов на их физико-химические свойства. Зульфугаров З. Г. Баку, АН Азерб. ССР, 1957, 224 стр., илл., 10 руб. (рез. азерб.)

41046 К. Установка каталитического крекинга. Бондаренко Б. И. М., Гостоптехиздат, 1958, 304 стр., илл., 12 р. 65 к.

41047 К. Исследование грозненских бензинов. Федоров В. С., Николаева В. Г., Америк Б. К., Светозарова А. И. М., Гостоптехиздат, 1958, 412 стр., илл., 6 р. 10 к.

41048 Д. Растворимость углеводородов в спиртах и депарафинизация масел. Линь Цзи. Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. нефт. ин-т, М., 1958

41049 П. Определение места утечки в системе хранения углеводородов. Доэрти (Detection of leaks in hydrocarbon storage systems. Dougherty Patrick F.) [Sun Oil Co.] Пат. США 2772564, 4.12.56

При хранении углеводородов (У) под землей в скважину прокладывают трубу (Т). Коммуникация поверхности с верхней частью подземного полового пространства осуществляется через оставшееся кольцевое отверстие скважины, а с нижней частью — через Т. У, подлежащий хранению, подают через кольцевое пространство, вытесняя из системы рассол, поднимаящийся по Т. При необходимости извлечения У в Т подают рассол, вытесняя У через кольцевое отверстие. Для определения мест утечки в Т хранилище, кольцевое пространство и Т наполняют рассолом, вводя известное кол-во У (напр., жидкого пропана) в Т, вытесняя часть рассола через кольцевое пространство, прекращают подачу У на время, достаточное для прохода его из места утечки через Т в кольцевое про-



странство и поднятия вверх, и определяют присутствие У в взятой пробе. Испытание повторяют, проверяя таким образом всю Т и устанавливая место утечки.

М. Пасманик

**41050 П.** Экстракционная перегонка для получения исходных продуктов для каталитического крекинга. Пит (Extractive distillation operation for preparation of catalytic cracking feed stocks. Peet Nick P.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2777802, 15.01.57

Углеводородное нефтяное сырье, большая часть которого кипит  $> 480^\circ$  (нефтяные остатки, отбензиненная нефть, кипящая  $> 315^\circ$ , продукты крекинга до кокса, продукты каталитич. крекинга в смеси с сырой нефтью) и содержащее примеси металлов в кол-ве  $> 0,0085 \text{ кг/м}^3$  ( $0,0285\text{—}1,425 \text{ кг/м}^3$ ), загружается в ректификационную колонну (РК) и фракционируется (при атмосферном давлении, в вакууме или под высоким давлением) для выделения фракции тяжелого газойля, содержащего компоненты, кипящие  $> 480^\circ$  или в пределах  $370\text{—}590^\circ$ . Усовершенствование состоит в противоточном контактировании компонентов, кипящих  $> 480^\circ$ , в паровой фазе в РК перед их удалением из РК в условиях экстракционной перегонки с оросительным агентом (ОА), кипящим в пределах  $565\text{—}760^\circ$ , вводимым в РК ниже точки удаления самой тяжелой дистилятной фракции. ОА содержит специально приготовленный асфальтовый материал (АМ), имеющий высокий мол. вес и практически свободный от примесей металлов; АМ вводится в кол-ве от 1 до 50 вес.%, считая на паробразные углеводороды, присутствующие в процессе перегонки в контакте с АМ. В итоге получают фракцию газойля со значительно уменьшенным содержанием примесей металлов. АМ может быть получен синтетически из продуктов крекинга; это может быть смола, полученная из продукта, идущего на повторный каталитич. крекинг, и содержащая  $< 0,014 \text{ кг/м}^3$  примесей металлов. По другому варианту патентуется процесс, в котором полученный при коксовании нефтяной остаток проходит вверх через скруббер (С), отсюда на установку каталитич. крекинга в качестве сырья для него. Продукты каталитич. крекинга перегоняются до получения остатка, содержащего АМ с высоким мол. весом, свободный практически от примесей металлов. Усовершенствование состоит в противоточном контактировании продуктов коксования с остатком в С перед удалением их из С. Процесс может быть комбинированным: продукты каталитич. крекинга в смеси с сырой нефтью перегоняются в РК для получения фракции тяжелого газойля, поступающей на каталитич. крекинг, и остатка, идущего на коксование. Продукты коксования проходят вверх через С, а отсюда на каталитич. крекинг. Усовершенствование состоит в противоточном прохождении через С продуктов коксования с АМ перед их удалением из С, а также в противоточном контактировании фракции тяжелого газойля в С в паровой фазе перед его удалением в условиях экстракционной перегонки с ОА так, как это описано выше. Дана схема процесса.

Г. Марголина

**41051 П.** Гидроформинг в псевдооживленном слое катализатора. Каулакис (Fluid hydroforming process. Kaulakis Arnold F.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2756188, 24.07.56

Метод превращения углеводородных фракций, кипящих в пределах кипения моторного топлива, в котором пары сырья в смеси с газом, богатым  $\text{H}_2$ , проходят через плотный псевдооживленный слой тонкоизмельченного катализатора гидроформинга (К). В реакционной зоне поддерживается т-ра  $455\text{—}565^\circ$  и давл.  $7\text{—}35 \text{ кг/см}^2$  при отношении К к сырью от 5 до 20 и скорости  $0,2\text{—}2,0 \text{ кг/час/кг}$ . Продукт р-ции, осво-

божденный от частиц К, отбирается сверху реакционной зоны, из него выделяются адсорбированный  $\text{H}_2$  и частички К. Регенерация частиц К производится путем выжигания углеродистого осадка с частиц К. Регенерированные частицы (РЧ), содержащие от 1 до 4 вес. % С, не контактируя их с газом, содержащим  $\text{H}_2$ , загружают в плотный псевдооживленный слой частичек К в реакционной зоне. Гидроформинг может осуществляться и при т-ре  $480\text{—}538^\circ$ , давлении  $14\text{—}17,5 \text{ кг/см}^2$ , отношении К/сырье от 5 до 10 и скорости от 0,5 до  $1,0 \text{ кг/час/кг}$ . Регенерация К может вестись таким образом, чтобы РЧ содержали от 1,5 до 2,0 вес. % С. К является окись молибдена на носителе.

И. Рокков

**41052 П.** Процесс предварительной обработки водородом сырья, поступающего на реформинг. Уоткинс (Process for pre-treating reformer feed stocks with hydrogen. Watkins Charles H.) [Universal Oil Products Co.]. Пат. США 2767121, 16.10.56

Для предварительной очистки углеводородного дистилята с пределами кипения бензина, содержащего сернистые и (или) азотистые примеси, его подвергают контактированию с гидрирующим катализатором в присутствии  $\text{H}_2$  при  $230\text{—}480^\circ$ , быстро испаряя образовавшиеся продукты и разделяя их на газовую фазу (ГФ), содержащую  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2$  и легкие углеводороды, и жидкую фазу (ЖФ), содержащую бензиновые фракции и тяжелые остатки; ГФ вводит в верхнюю часть фракционирующей зоны (З), имеющей в нижней части промежуточной части тарелку, улавливающую конденсат, и контактируют ГФ с возвращающейся жидкостью. ЖФ вводит в З ниже улавливающей тарелки, где испаряются углеводороды, кипящие в пределах бензина; пары конденсируются в верхней части З и образовавшийся бензиновый конденсат улавливается на тарелке. Затем удаляют бензиновый конденсат с тарелки и из промежуточной части З; неиспарившиеся тяжелые остатки ЖФ удаляют из З. Дана технологич. схема процесса.

Г. Марголина

**41053 П.** Удаление мышьяка из лигроина перед реформингом с катализатором, в состав которого входит благородный металл. Бичек (Removing arsenic from a naphtha, which is reformed with a noble metal catalyst composite. Bicek Edward J.) [Universal Oil Products Co.]. Пат. США 2769700, 6.11.56

Предложен метод реформинга углеводородов, содержащих As, в присутствии катализатора, состоящего из  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и благородного металла, после предварительного облучения УФ-лучами с длиной волны  $0,1\text{—}0,8 \mu$  и отделения фракции, содержащей  $< 0,05\text{—}0,015 \text{ ч/млн}$  As. При получении таким путем реформинг-бензина желаемую фракцию выделяют, пропуская загрузку после облучения через слой глины при т-ре ниже  $93^\circ$ ; катализатором служит  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $0,01\text{—}1 \text{ вес.} \% \text{ Pt}$  или  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Pt и связанный галлоид ( $0,01\text{—}3\%$  в случае F  $0,01\text{—}8\%$  для остальных галлоидов). При получении ароматич. соединений для выделения нафтенной фракции после облучения применяют промывку водой и затем подвергают дегидрогенизации в присутствии  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и Pt. Введенный As отравляет катализатор ( $0,0025 \text{ г-атома As}$  на  $50 \text{ г}$  катализатора), выход ароматич. при прочих равных условиях снижается с  $48,3$  до  $23,6\%$ . Так же снижалась активность катализатора при добавлении  $0,025 \text{ г-атома}$  других примесей (Mo, Sb, Ni, Cd, Pb) на  $50 \text{ г}$  катализатора (выход падал с  $48,3$  до  $24,5\text{—}33,5\%$  в зависимости от добавляемой примеси). Нефть из Западной Виргинии, содержащую  $0,8 \text{ ч/млн As}$  и быстро отравляющую катализатор, подвергали облучению и промывке, после чего конц-ия As в ней снижалась до нуля.

М. Пасманик

41054 П. Способ удаления паров углеводородов из дымовых газов регенерации систем каталитической конверсии. Рамелла (Method for the removal of plume from flue gas produced in catalytic conversion systems. Ramella, Amilcare), [Socony Mobil Oil Co., Inc.] Пат. США 2753295, 3.07.56

При непрерывных процессах конверсии углеводородов гранулированный адсорбирующий катализатор (К) контактируют с сырьем в зоне р-ции, а затем в зоне регенерации с кислородсодержащим газом для выжиги кокса, отложившегося на К при р-ции. При расположении реактора над регенератором (Р) К, движущийся сплошной массой, нисходящим потоком поступает непосредственно из реактора в Р. Вместе с коксом на поверхности К уносятся жидкие тяжелые углеводороды, пустоты в гранулах К заполнены парами углеводородов. При подаче кислородсодержащего газа в среднюю по высоте часть Р и выводе продуктов горения двумя потоками (снизу и сверху Р) верхний поток дымовых газов уносит пары углеводородов, которые не сгорают вследствие низкого содержания кислорода в верхней части Р. Для улавливания углеводородов из дымовых газов предлагается установка адсорбера (А), в который сверху непрерывно поступает часть регенерированного К, охлажденного до 120°. Дымовые газы из верхней части Р проходят А снизу вверх. Пары углеводородов конденсируются и адсорбируются К. Снизу А поступает К, содержащий не свыше 3 вес.% углеводородов, в среднюю часть Р. Для улавливания углеводородов может быть использован также свежий К, поступающий в восполнение механич. потерь К в системе. При этом А служит также для удаления избыточной влаги, содержащейся в К, который отдувается дымовыми газами. Т-ра К, выходящего из А, не выше 316°. Приводится схема процесса и схем, устройство А для обоих вариантов работы. С. Розенер

41055 П. Аппарат для конверсии или газификации газообразных или жидких углеводородов (Appareil pour la conversion ou la gazéification des hydrocarbures gazeux ou liquides) [Cie Générale de Construction de Fours et M. Jean-Gilly]. Франц. пат. 1122451, 7.09.56

Патентуется аппарат для конверсии газообразных углеводородов и жидких суспензий в газообразной фазе, работающий непрерывно (циклически). Контактная масса находится в ряде ячеек, вращающихся таким образом, что в каждый данный момент одна ячейка нагревается и одна работает. Горячие дымовые газы, нагревающие контактную массу, поступают из отдельной точки, соединенной с ячейками каналами и трубами, расположенными так, что в то время как одна ячейка соединена с топкой, другие соединены с распределителем, подающим смесь, подлежащую газификации. Обогревающие топочные газы и полученный газ поступают в коллектор отдельно благодаря устройству, аналогичному описанному выше. Между стадиями произ-ва и нагревания в контактную массу подается воздух или O<sub>2</sub> для регенерации поверхности (сжигание осадков сажи или дегтя). В топке может применяться любое топливо, в частности низкокачественное. М. Пасманик

41056 П. Транспорт и циркуляция твердого гранулированного материала. Колгард (Transfer and circulation of solid granular material. Kollgaard Reuner) [Houdry Process Corp.]. Пат. США 2758883, 14.08.56

Предложен способ подъема с помощью газа на высоту до 60 м, напр. на установках крекинга, контактного материала (КМ) с размером частиц > 14 меш с об. в. ~ 0,3 кг/л. Подъемник представляет широкую трубу, в которой расположены 4—6 питаю-

щих трубок диам. ~ 100 мм. Скорость движения КМ в трубках 4,5—9 м/сек. Дана схема аппарата.

Г. Марголина  
41057 П. Получение олефинов с длинной цепью. Мур (Production of long-chain olefins. Moore Oliver K.) [California Research Corp.]. Пат. США 2768225, 23.10.56

Нефтяной парафин, содержащий до ~ 30 вес.% масла, кипящего в тех же пределах, что и парафин, контактируют с катализатором, состоящим в основном из активированной Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Условия контакта: т-ра 450—500°, время контакта 5—15 сек., давл. ≤ 5 ат. Из продуктов р-ции выделяют олефины, содержащие 10—18 атомов С. В качестве сырья можно применять мелкокристаллич. парафины и парафиновый гач. Выход олефинов C<sub>10</sub>—C<sub>18</sub> достигает 35 вес.% от сырья, конверсия сырья — до 61%. Полученные олефины используются для произ-ва смазочных материалов, присадок к ним, ингибиторов коррозии, детергентов и пр. С. Розенер

41058 П. Получение нефтяных растворителей повышенных качеств путем бокситной очистки. Аннабл, Хатчингс, Лукас (Production of naphthas of improved characteristics by treating with bauxite. Annable Weldon Grant, Hutchings Le Roi E., Lucas Kenneth) [The Pure Oil Co.]. Пат. США 2769762, 6.11.56

Способ получения спец. некорродирующих нефтяных р-рителей из смесей нефтяных углеводородов, содержащих ~ 0,2 вес.% коррозионных S-соединений. Исходное сырье контактируют с бокситом при 315—425° (345°), атмосферном давлении и объемной скорости жидкого сырья 1,0; контактирование заканчивается до появления H<sub>2</sub>S в продуктах р-ции. Из очищ. продукта перегонкой выделяются спец. нефтяные р-рители, с содержанием ≤ 0,007 вес.% S, дающие отрицательную пробу на медную пластинку при разгонке. С. Розенер

41059 П. Получение некорродирующих нефтяных растворителей путем обработки их молибдатом никеля. Аннабл, Хейнс (Production of non-corrosive naphthas by reacting refined naphtha with molybdate. Annable Weldon G., Heines Robert M.) [The Pure Oil Co.]. Пат. США 2769759, 6.11.56

Способ получения спец. нефтяных р-рителей из высокоочищ. смесей нефтяных углеводородов с содержанием общей S ≤ 0,16 вес.%. Сырьем может служить лигроин прямой гонки с указанным содержанием общей S и наличием меркаптанной S в кол-ве до ~ 0,025 вес.%. Исходное сырье контактируют при 205—260° (230°) с молибдатом никеля на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, содержащем 5—10 вес.% Ni (на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). При содержании общей S в исходном сырье > 0,16 вес.% перед молибдатной очисткой сырье обессеривают при 370—425° в присутствии обессеривающего катализатора. С. Розенер

41060 П. Топливные композиции, не образующие осадка. Гленденнинг, Унс, Карон (Anti-clogging fuel oil compositions. Glendenning E. B., Wies C., Caron J. B. R.) [Shell Development Co.]. Канадск. пат. 510018, 510019, 8.02.55

К топливу, содержащему продукты крекинга, добавляют 0,0025—0,05% растворимой в масле Са-соли алкилфенолсульфоновой к-ты и 0,0015—0,0042% Са-соли продукта конденсации октилфенола с формальдегидом. Л. Андреев

41061 П. Приготовление стабильного дистиллятного топлива. Роджерс, Битцер, Рудел (Production of stable oil. Rogers Dilworth T., Bitzer Charles J., Rudel Harry W.) [Esso Research and Engng Co.]. Пат. США 2739051, 20.03.56



Для предотвращения выпадения осадков в топливе (Т), содержащем  $\geq 10\%$  продуктов термич. или каталитич. крекинга, к Т добавляют 0,02—0,50% присадки А и 0,002—0,4% присадки Б. Для приготовления А тяжелый масляный дистиллят (ТМД) нафтового основания обрабатывают  $H_2SO_4$ , удаляют кислый гудрон, кислое масло нейтрализуют щелочью (можно избытком) и отгоняют, напр., 90—95% погона, остаток представляет собой А, которую можно разбавить низкокипящей углеводородной фракцией и профильтровать. В качестве Б употребляют соль щел. или щелзем. металла алкилфеносульфида, напр. Ва-изооктилфенолсульфид. Для приготовления Т можно перегнать нефть нафтового основания с отбором отбензиненного дистиллята (ОД) и ТМД, крекированием ОД получают Т в виде дистиллята. Пример. Как присадка А взят указанный остаток перегонки, разведенный газовой и профильтрованный: золь 4,72%, Na 2,17%, число омыления (0). В качестве Б применен К-изооктилфенолсульфид. После нагревания 600 г Т 16 час. при 98,9° получен осадок (в ме): чистое Т 27, Т + 0,35 вес.% А 50, Т + 0,005 вес.% Б 22, Т + 0,10 вес.% А + 0,005 вес.% Б 0. Применение вместо Б продуктов р-ции Б с S или  $P_2S_5$  дает аналогичные результаты. А. Равикович

**41062 П.** Приготовление специальных лигроинов из высокосернистого сырья. Хатчингс (Preparation of specialty naphthas from high sulfur crudes. Hutchings Le Roi E.) [The Pure Oil Co.]. Пат. США 2761815, 4.09.56

Предложен процесс произ-ва спец. лигроинов-растворителей (сольвент-нафта), выдерживающих испытание на коррозию (медная пластинка) в условиях разгонки из смеси углеводородов, содержащих вредные соединения S. Пример: из ворландской нефти с  $d_{15}^{15}$  0,8353 и содержащей  $\sim 1,7$  вес.% S, выделяется прямогонная фракция с пределами кипения 43—232°. Выделенная фракция подвергается гидроочистке при т-ре 260—425°, давл. 1,4—70,3 атм и объемной скорости 0,5—10,0 объемов жидкого продукта на общее кол-во катализатора в час. Катализатор — Co-Mo, Cr-Mo-Al или CoO-Mo-Al. Получаемый в результате гидроочистки  $H_2S$  отделяется от гидрообессеренного продукта (ГП). Затем ГП подвергается хим. очистке в присутствии CuO в виде суспензии или в контакте с CuO, нанесенной на кварц, при т-ре 204—343°. Кроме CuO, для очистки можно использовать  $Cu_2O$ ,  $Cu_2O$  или  $CuO_2 \cdot H_2O$ , нанесенные на пористый кварцевый или алюминиевый носитель. Скорость подачи ГП от 1 до 15 объемов на объем контактной массы. Очищ. ГП отделяется от очистной массы и разгоняется на нужные фракции. Ю. Коган

**41063 П.** Метод превращения петролатума в более высокоплавкий продукт (Verfahren zur Überführung von Petrolatum in ein Produkt mit höherem Schmelzpunkt) [Universal Oil Products Co.]. Швейц. пат. 311194, 31.01.56

Для превращения петролатума в более высокоплавкий, но практически с той же консистенцией продукт, петролатум конденсируют с этиленом под давл.  $> 15$  ат. в присутствии катализатора — органич. перекиси (трет-бутилпербензоат, ди-трет-бутилпероксид) при т-ре, превышающей т-ру разложения перекиси не выше чем на 150°. Р-цию можно проводить в присутствии Mg, Zn, Cd, Hg. Пример. Во вращающийся автоклав загружают 42 г продажного петролатума с т. пл. 43—45°, мол. в. 461,3 г трет-бутилпероксида и 850 мл этилена, доводят давление до 50 атм, нагревают до 136° и вращают автоклав в течение 4 час.; охлаждают до комнатной т-ры. Было получено 79 г

твердого с жирной консистенцией продукта с т. пл. 74° и мол. в. 699. Г. Марголина

**41064 П.** Получение синтез-газа. Бонд, Облад (Production of synthesis gas. Bond George R., Jr., Oblad Alex G.) [Houdry Process Corp.]. Пат. США 2754187, 10.07.56

Предложен способ получения синтез-газа пропусканьем газообразного углеводорода (ГУ), напр.  $CH_4$ , можно с добавлением небольшого кол-ва  $CO_2$  или водяного пара через расплав  $MeCO_3$  при 760—1100°. Отработавшую контактную массу, содержащую окись металла, регенерируют, пропуская ГУ и  $O_2$  или воздух в условиях горения, причем окись переходит в карбонат, который снова возвращают в цикл. Пример. В расплав смеси  $Na_2CO_3$  и  $K_2CO_3$  и состава 1:1 в реакторе из монель-металла при 870° пропускают  $CH_4$  с объемной скоростью 0,625. Отходящий газ содержит (в %) CO 47,2;  $H_2$  41,7 и  $CH_4$  10,6. Состав газа в Fe-реакторе: CO 26,6;  $H_2$  37,3;  $CH_4$  35,3. Выделяется небольшое кол-во С. Е. Покровская

**41065 П.** Усовершенствование аппаратов для производства газообразного промышленного жидкого топлива из газообразных или жидких углеводородов и аналогичных материалов (Perfectionnements aux appareils de production de gaz combustibles industriels à partir d'hydrocarbures gazeux ou liquides, ou de matières similaires) [Cie Générale de Construction de Fours et M. Jean-Henri-François Cassan]. Франц. пат. 1118898, 12.06.56

Предлагаемый аппарат состоит из 3 (или числа, кратного 3) секторов (С), разделенных по всей длине, за исключением верхней части, где они соединяются в общую камеру. Каждый С (или каждая группа С) поочередно служит для нагревания материала перед р-цией, для охлаждения его после р-ции и для нагревания контактной массы С отделены от камеры перегородкой, кол-во отверстий в которой соответствует кол-ву С. Расположение отверстий обеспечивает циркуляцию газовых потоков и всасывание их под действием инжектора, направленного по их оси. На стадии нагревания всасывание обеспечивается струей воздуха. Горение происходит за счет части горючей смеси, находящейся в общей камере. Нижние части С входят в распределительный диск, обеспечивающий циркуляцию потоков. Предложены 2 конструкции таких распределителей. Аппарат применяют для газификации жидкого топлива, и в этом случае в центре камеры должен быть оборудован разбрызгиватель. Обогрев производится другим топливом. Для этого инжекторы, подающие воздух, заменяют горелками, расположенными таким образом, что пламя находится под перегородкой, но над массой, заполняющей С. М. Пасманик

**41066 П.** Коксование тяжелых нефтяных остатков. Буаюр, Кребс (Cokéfaction des huiles lourdes. Boisture Worth W., Krebs Robert W.) [Standard Oil Development Co.]. Франц. пат. 1107979, 6.01.56

Нагретый до 540—780° теплоноситель (ТН) в псевдооживленном состоянии вводят снизу вверх в зону р-ции, куда в виде дождя поступают распыленные тяжелые остатки. Отношение ТН к загружаемому маслу составляет 5—100, лучше 10—50. Летучие продукты выводятся из зоны р-ции с т-рами 482—700°. ТН выводят из зоны р-ции, нагревают и возвращают на циркуляцию. В качестве масла применяются нефтяные остатки с т. кип. 480° и выше, в качестве ТН — кокс с размером частиц 40—400 м. Аппаратура состоит из реактора, приспособленного для перевода ТН в псевдооживленное состояние, и большого числа сопел для распыления масел, расположенных кольцеобразно потоку частиц ТН. Н. Гаврилов





цесса мелких частиц I или II, загрязняющих продукт, выделяемый из А. Опускающуюся под действием силы тяжести флюидированную массу I или II контактируют под давлением при т-ре от  $-50$  до  $+50^\circ$  противотоком с подлежащими разделению соединениями в соотношении от 1:1 до 20:1. В-ва, не образующие А, выводят сверху. А отмывают от необразующих А соединений низкокипящим углеводородом, выпускаемым снизу со скоростью от 0,1 до 6 л/л. А разлагают в другой зоне противотоком инертного газообразного теплоносителя с т-рой  $52-93^\circ$ , движущимся со скоростью 0,9—15 м/сек и уносящим наряду с выделившимися соединениями мелкие частицы I или II размером  $< 0,074$  мм. Последние вымывают затем при  $10-65^\circ$  водой в кол-ве 0,5—5 кг на 1 кг I или II и после кристаллизации возвращают в зону образования А.

Э. Левина

#### 41073 П. Процесс разделения углеводородных газов.

Редкей (Process for separation of gases. Redcay Aaron K.) [Gulf Oil Corp.] Пат. США 2765635, 9.10.56

Подлежащую разделению газовую смесь (ГС), напр. гермич. крекинга углеводородов, компримируют, предотвращая протекание термич. р-ций проведением компрессии в несколько приемов с промежуточным охлаждением ГС. Затем ГС частично сжижают охлаждением и фракционируют в 1-ой ректификационной колонне в условиях, не допускающих протекания термич. р-ций, отбирая в качестве донного продукта соединения тяжелее этилена и все термически неустойчивые соединения, а в качестве головного продукта — этан и более легкие компоненты. Из головного продукта в абсорбционно-ректификационной колонне селективно извлекают этан-этиленовую фракцию поглотительным маслом, состоящим из углеводородов от  $C_4$  до  $C_8$  или их смеси, выделяют  $C_2$  фракционированием во 2-ой ректификационной колонне, возвращая донный продукт на повторное использование в качестве поглотительного масла, а из  $C_2$ -фракции в 3-ей ректификационной колонне получают чистый. Э. Левина

#### 41074 П. Экстракция этилбензола из лигронов с применением HF-AgF. Лин, Мак-Коли (Extraction of ethylbenzene from naphthas with HF-AgF. Lien Arthur P., McCaulay David A.) [Standard Oil Co.] Пат. США 2739992, 27.03.56

Предлагается два варианта процесса четкого разделения этилбензола (I) и смеси ксилолов (II) и выделения конц. I и II из узких лигроновых фракций, основанного на способности I и II образовывать с AgF в присутствии HF комплексы, имеющие различные константы диссоциации. 1. Смесь I и II разделяется в противоточной экстракционной колонне с 50 теоретич. тарелками при  $10-49^\circ$ . Время контакта на каждой ступени не менее 5 мин. Экстрагент — смесь жидкого HF с AgF. Объем HF в 2,5—5 раз больше объема сырья. Кол-во AgF  $\frac{1}{3}$  моля на 1 моль II в сырье. В нижнюю часть экстракционной колонны вводится жидкий низкокипящий углеводород, инертный по отношению к HF (напр., гексан), в объеме, равном объему сырья. Из рафината, выводимого сверху экстракционной колонны, после удаления низкокипящего углеводорода и остатка выделяется чистый I. Из экстракта, выводимого снизу экстракционной колонны, после удаления HF, AgF и растворенного низкокипящего углеводорода, выделяется чистый II. 2. Выделение конц. I и фракций II из лигроина с предкишения  $118-149^\circ$ , не содержащего соединений серы и фенола, производится путем двухступенчатой противоточной экстракции, т-ра в 1-ой ступени от  $-1$  до  $+38^\circ$ . Экстрагент — Н HF (75—300% от объема ароматики в сырье) и AgF вводится в кол-ве, достаточном для извлечения всей ароматики, содержащейся в сырье. Рафинат 1-ой ступени содержит неароматич.

углеводороды и HF. В экстракте находятся экстрагент, ароматич. углеводороды и некоторое кол-во неароматич. углеводородов, для удаления которых экстракт промывается жидким низкокипящим углеводородом, инертным к HF (напр., гексаном). Дальнейшее разделение I и II основано на том, что II способен вытеснять I из комплекса. Вторичная противоточная экстракция промытого экстракта 1-ой ступени производится при  $10-49^\circ$ . В экстракционную зону вводится: HF в таком кол-ве, чтобы довести суммарное содержание HF до 250—500 об.%, считая на ароматику в экстракте 1-ой ступени, II, который играет роль орошения, и AgF в кол-ве  $\frac{1}{3}$  моля на 1 моль II. Вниз экстракционной зоны вводится жидкий, инертный к HF углеводород-растворитель, в объеме, равном объему ароматики в экстракте 1-ой ступени. Продукты вторичной экстракции: рафинат (I, углеводород-растворитель, некоторое кол-во II и HF) и экстракт (HF, AgF, II и некоторое кол-во углеводорода-растворителя). Из рафината выделяется конц. I фракция, из экстракта — конц. II фракция. Описанные процессы иллюстрируются схемами. С. Розенор

#### 41075 П. 2-пирролидон в качестве селективного растворителя ароматических углеводородов. Нелсон (2-pyrrolidone as a selective solvent for aromatic hydrocarbons. Nelson William T.) [Phillips Petroleum Co.] Пат. США 2737538, 6.03.56

Применение 2-пирролидона (I) для выделения ароматич. углеводородов (напр. бензола, этилбензола, толуола или ксилола) из их смеси с парафиновыми углеводородами, в частности для выделения бензола (II) из его смеси с  $n$ -гептаном (III). Напр., смесь II и III, 1:1, смешивали с 50 об.%, I при  $22^\circ$ , после чего смеси давали отстояться в течение нескольких минут и спускали экстракт. В экстракте содержалось 24,1% II и 8,8% III; в рафинате 21,9% II и 76,2% III. Т-ра процесса зависит от природы выделенного углеводорода. Низшим допустимым пределом является т-ра замораживания смеси, высшим — т-ра помутнения наименее растворимого, лучше наиболее растворимого, компонента. Смесь 50% I с 50% II замерзает при  $0,5-2,8^\circ$ , с 50% толуола — при  $1,7-4,4^\circ$ , с 50% изопентана, диизопропила,  $n$ -гексана, циклогексана, III и 2-гептала помутнение наступает при т-ре выше  $101,7^\circ$ . I может быть использован в процессах селективной экстракции и экстракционной перегонки. Если из разделяемой смеси требуется выделить как ароматич., так и парафиновые углеводороды, применяются два р-рителя и парафиновый углеводород с такой т-рой кипения, которая позволяет отделить его от I обычной фракционировкой, в частности  $n$ -гептан. Процесс селективной экстракции предпочтительно ведут в насадочной колонне. Подлежащую разделению смесь вводят в середину колонны; сверху поступает I, снизу — второй р-ритель. Парафиновая фракция с парафиновым р-рителем отводится сверху в первую зону разделения. После отделения р-рителей (что обычно осуществляется отгонкой) их рециркулируют для повторного использования. Э. Левина

#### 41076 П. Предотвращение ухудшения цвета частично окисленных нефтепродуктов. Томпсон (Preventing discoloration of partially oxidized petroleum. Thompson William E.) [Sun Oil Co.] Пат. США 2767204, 16.10.56

Для предотвращения ухудшения цвета при нагревании частично окисленных нефтепродуктов (напр., парафина), содержащих органич. в-ва — продукты неполного окисления, нефтепродукт после окисления поддерживают при т-ре, обычно вызывающей ухудшение цвета,  $82-149^\circ$ , контактируя его с 0,01—1,0 (0,05—0,5) вес.%  $H_2O_2$ , добавляя через 6—40 час. еще 0,05—0,5 вес.%  $H_2O_2$ , регулируя кол-во этого реагента та-

ким образом, чтобы конция его ни в какой момент не превышала бы 0,5 вес.%. Пример: к 200 г частично окисленного нефтяного мелкокристаллич. парафина добавляют 0,8 г водн. 30%  $H_2O_2$  и поддерживают в жидком состоянии при  $t$ -ре  $115^\circ$  в течение 16,5 час., одновременно выдерживают при той же  $t$ -ре парафин без добавления  $H_2O_2$ . В 1-м случае цвет продукта по шкале НРА через 13 час. был 4+, 2-м 7, через 16,5 час. 5,5 и слишком темный для определения. Приведены схема и описание аппарата. Е. Покровская

41077 П. Битумные смеси и методы их получения. Соммер, Питерсон (Asphalt compositions and method of preparing same. Sommer Harry J., Peterson Walter H.) [Shell Development Co.]. Пат. США 2730454, 10.01.56

Для улучшения качества асфальта (А) к нему прибавляют коллоидно-дисперсный р-р глины (Г) (монтмориллонит, бентонит и др.) с адсорбированной на ней гидрофобной основной поверхностноактивной (ПАД) добавкой. Эта ПАД получается при взаимодействии избытка аммиака с эпихлоргидрином и последующим ацилированием полученного продукта смесью жирных к-т, полученных из растительного масла. Коллоидно-дисперсный р-р Г приготавливают диспергированием Г в воде с образованием гидрозоля 1%-ной конц-ии. В нагретый до  $80^\circ$  гидрозоль вводится при перемешивании гидрофобная ПАД, в результате чего образуется гидрогель, который декантируется от воды. К гелю прибавляется в кол-ве 3,5 ч. на 1 ч. Г экстракта ароматич. ч. смазочного масла, после чего он добавляется к А. Для удаления небольшого кол-ва воды, остающегося в геле, А нагревается и выдерживается при  $t$ -ре, превышающей  $t$ -ру кипения воды до полного обезвоживания. В качестве ПАД могут использоваться также алифатич. амины, не менее чем с 10 атомами С и аминоксиды, полученные из к-т (не менее 10 атомов С) и оксисилилполиаминов. Е. Мильвицкая

41078 П. Битумные эмульсии. Скоггин, Мак-Эйниш, Мур (Bituminous emulsion. Scoggin Baxter I., McAninch Homer C., Moore Clyde R.) [Anderson-Prichard Oil Corp.]. Пат. США 2733159, 31.01.56

Состав для окраски металлич. поверхностей (металлич. части автомобилей, холодильного оборудования, вентиляционного и др.), наносимый путем распыления и образующий гибкую, устойчивую, хорошо прилипающую пленку, состоит из медленно распадающейся эмульсии, содержащей (вес.%) от 50 до 70 битума, от 0,1 до 10 эмульгатора и от 25 до 49 воды; алифатического, водорастворимого ускорителя испарения, кипящего ниже  $100^\circ$ , не содержащего других элементов, кроме С, Н, О в кол-ве от веса эмульсии от 1 до 40%, диспергированного в воде загустителя от 0,15 до 10%; волокна от 5 до 12%; тонкоразмолотого графитированного минер. наполнителя от 2 до 6%. Указанные ингредиенты должны быть смешаны так, чтобы получилась текучая смесь, способная к пульверизации. Ускорителем испарения может быть метанол, диспергированным загустителем — бентонит или смесь бентонита и натрийкарбоната. В качестве волокна можно употреблять асбестовое волокно, а в качестве наполнителя кизельгур. Состав (кг): 2,26 метанола, 2,13 мягкой воды, 0,07 натрийкарбоната, 1,72 асбестового волокна; 15,85 63%-ной полученной эмульсии смешивается с 0,54 диатомовой земли. Получается хороший звукопоглощающий, теплоизолирующий состав для покрытия металлич. конструкций. А. Кузьмина

41079 П. Циклический адсорбционный процесс. Миллер (Cyclic adsorption process. Miller Ernest B.) [Jefferson Lake Sulphur Co.]. Пат. США 2739669, 27.03.56

Метод непрерывной адсорбционной обработки газа для удаления из него влаги и конденсирующихся углеводородов (У) перед подачей потребителям. Разделительная установка включает две зоны адсорбции и зоны десорбции и продувки сорбента. Часть очищаемого газа после прохождения зон адсорбции отводится в теплообменник, где нагревается, и затем проходит зону десорбции, обеспечивая регенерацию адсорбента. Насыщенный влагой и У газ отводится из системы циркуляции и присоединяется к потоку сырого газа. В пат. 2739670 предусматривается движение определенной порции сорбента в замкнутом цикле последовательно по всем 4 зонам. А. Ровинский

41080 П. Аппарат для осушки газа. Мейерс (Desiccant reconcentrator. Meyers Charles O.) [National Tank Co.]. Пат. США 2750331, 12.06.56

Описывается аппарат для осушки газа, напр. природного, с жидким поглотителем влаги, напр. гликолем. Аппарат снабжен спец. камерой, где происходит регенерация отработанного поглотителя путем отгонки воды при нагревании. Усовершенствование обеспечивает непрерывную работу аппарата. М. Павловский

41081 П. Процесс обработки печной сажи. Суэцкер (Verfahren zum Behandeln von Ofenruß. Sweitzer William Carl) [Columbian Carbon Co.]. Пат. ФРГ 958045, 14.02.57

Для увеличения адсорбционной способности печной сажи (С) ее в виде тонкой суспензии в газообразных продуктах, сопутствовавших ее образованию (содержание  $O_2$  0,1—2%), нагревают 0,1—0,5 сек. при  $1260$ — $1370^\circ$ . Процесс ведут в задней части печи в удлиненной камере сжигания, в переднюю часть которой в горячие газы подают углеводороды в таком кол-ве, чтобы в неокисляющих газах образовалась суспензия С. Последняя в задней части камеры для сжигания смешивается с газами горения, содержащими еще такое кол-во свободного  $O_2$ , что образуется газовая смесь, содержащая 0,1—2%  $O_2$ . Углеводороды вводят через сопла, расположенные по противоположным сторонам камеры, с такой скоростью и под таким углом, что, попадая и проходящие вдоль камеры газы сгорания, они образуют у стен камеры суспензию С в неокисляющих газах, а в средней части камеры, по оси ее, остается поток кислородсодержащих газов. Оба потока смешиваются только в задней части камеры. М. Пасманик

41082 П. Аппаратура для производства сажи. Тейквелл (Apparatus for producing carbon black. Tackewell Robert B.) [J. M. Huber Corp.]. Канад. пат. 510728, 8.03.55

Предложена аппаратура для произ-ва сажи каналовым способом, отличающаяся наличием в камерах сгорания плоских металлич. вертикальных занавесей (З). Боковые З располагаются на расстоянии 50—150 мм от внешних сторон швеллеров вблизи стенок камер параллельно швеллерам по всей их длине и по вертикали от уровня швеллеров вниз на 300—600 мм. Поперечные З располагаются в кол-ве 1—5 между каждой соседней парой бункеров (Б), параллельно Б на равных расстояниях между собой и от Б. Поперечные З простираются на всю ширину камеры от боковой З до противоположной боковой З. Вниз поперечные З опускаются от уровня горелочных трубок на  $\geq 600$  мм. Высота поперечных З может быть вычислена по ф-ле  $D/(N+1)$ , где  $D$  — расстояние между соседними Б,  $N$  — число поперечных З, располагаемых между соседними Б. Дана схема устройства. В. Кельцев

41083 П. Производство высококачественных авиационных или моторных топлив. Докси (Production of high grade aviation or motor fuels. Docksey



Patrick) [The British Petroleum Co. Ltd] Канадск. пат. 514686, 12.07.55

Патентуется способ получения высококачеств. топлив из нефтяных дистиллятов фракционированием их на узкие фракции. М. Павловский

41084 П. Топливные смеси. Мейхан (Fuel compositions. Mahan John E.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2758916, 14.08.56

В состав авиационного бензина входят базовый бензин, состоящий в основном из изопарафиновых углеводородов, с 5—9 атомами С в молекуле, тетраэтил-Рb и от 1 до 10 объемн. % одного или более ненасыщ. аминов со структурной ф-лой  $(R,R') = N-X$ , где X — алкильный радикал, имеющий от 3 до 8 атомов С; R и R' — радикалы, которыми могут быть  $CH_3$ ,  $C_2H_5$  или H. В радикалах R и R' число атомов C ≤ 2. Указанным амином может быть монобутиениламин, N-метилбутиениламин, моногексениламин, монопентениламин или моноаллиламин. Бензин имеет упругость паров по Рейду 362 мм рт. ст.; до 90% по ASTM выкипает при t-ре 135°. В бензин 100/130 и 91/98 входит от 1 до 10 объемн. % монобутиениламина или моноаллиламина и немного тетраэтил-Рb. Приведены примеры по испытанию составленных смесей. Ю. Коган

41085 П. Антидетонационные смеси. Калинингарт, Уинтрингем (Antiknock mixtures. Calingart George, Winttingham John S.) [Ethyl Corp.]. Канадск. пат. 510148, 15.02.55

Антидетонационная композиция состоит из свинцового антидетонатора и выносителя в кол-ве, необходимом для уменьшения кол-ва осадка соединений Рb в двигателе путем образования летучих Рb-соединений. Активной частью выносителя является бромуглеводород с 2—3 атомами Br и 3—8 атомами С; в выносителе к атому С должно быть присоединено ≤ 1 атома Br. Упругость паров выносителя при 50° от 2 до 6 мм рт. ст.; в его состав может входить и хлоруглеводород с той же упругостью паров. И. Рожков

41086 П. Жидкие топлива улучшенного качества. Бартлсон (Perfectionnements relatifs à des carburants améliorés, etc. Bartleson John David) [Ethyl Corp.]. Франц. пат. 1116745, 11.05.56

К этилированному топливу с целью улучшения его качества добавляют продукт, полученный взаимодействием  $P_2S_5$ ,  $P_4S_7$  и т. д. с в-вом типа олефина, амина или ароматич. соединения, содержащего активный Н. Можно применять металлч. производные указанного продукта р-ции. Пример. В автоклав помещают 38 ч.  $P_2S_5$ , 62 ч. полимера с мол. весом 420, полученного полимеризацией бутиленов с  $H_3PO_4$  и 4 ч. воды. Смесь нагревают с размешиванием 2 часа при 177°. Продукт содержит (в %): S 24,6; P 8,9. Указанный продукт добавляют к топливу в таком кол-ве, чтобы отношение Р к Рb было ≥ 0,05—0,8 теоретич. кол-ва. Е. Покровская

41087 П. Улучшенное дизельное топливо. Денисон, Хансон (Injection engine fuel. Denison George H., Jr, Hanson John E.) [California Research Corp.]. Канадск. пат. 517097, 4.10.55

Способ получения улучшенного топлива для двигателей внутреннего сгорания путем обработки при 95—200° нефтяного дистиллята, очищенного от асфальтенов и смол О-содержащим газом с целью получения О-соединений, обладающих повышенным цетановым числом. Продукт окисления обрабатывают кислотным реагентом в течение 90 мин. при 65° для перевода продуктов окисления в более стабильное и менее коррозионноактивное состояние. А. Щеглов

41088 П. Способ получения котельных и дизельных топлив. Фрейтаг (Verfahren zur Herstellung von Kohlenstoff-Öl-Heizöl-oder Dieseltreibstoffgemischen.

Freitag Friedrich Erich). Пат. ФРГ 933829, 6.10.55

Предложен способ получения котельных и дизельных топлив, включающих суспендированные в жидких нефтепродуктах твердые горючие материалы; в качестве последних используются графит и графит-содержащие материалы (напр., старые электроды, графитовые реторты и т. д.). Приводится характеристика получаемого топлива (первые цифры для исходного жидкого нефтепродукта, вторые для патентуемого топлива):  $d_{20}$  1,091; 1,490; вязкость (°Е) при 20° 3,7; 5,0, при 60° 1,3; 1,5; t-ра воспламенения (DVM) (°C) 115; 120; т. застыв. (°C) —29; —25; содержание воды (%) 0,4; 1,9; свободный углерод (%) 0,14; 6,10; теплопроизводительность (ккал/л) высшая 10 235; 10 540; низшая 9830; 10 130. Н. Щеголев

41089 П. Получение углеводородов и кислородсодержащих соединений или их смесей гидрированием окиси углерода. Ройен, Калес (Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen, sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoff-Verbindungen oder deren Gemischen durch Hydrierung von Kohlenoxyden. Royen Paul, Kahles Heinrich) [Metallgesellschaft A.-G.]. Пат. ФРГ 947466, 16.08.56

Гидрирование СО ведут на Fe-катализаторе (K). В K при его приготвлении добавляют С в виде сажи, графита и пр. в тонкодисперсном состоянии, причем часть его затем удаляется путем окисления водяным паром или  $CO_2$  при 400—1100°, а затем воздухом или  $O_2$ . Между двумя периодами окисления проводится восстановление K водородом при 400—500°. Применение такого K позволяет при t-ре 255—266° и нагрузке 500 л синтез-газа (состава 1:1) на 1 л K в час уменьшить выход углеводородов  $C_1-C_2$  с 20,4 до 12,4%, повысить содержание олефинов в  $C_3-C_4$ -фракции с 61 до 78%, а в бензине с 46 до 57%, увеличить степень превращения с 50 до 62,5%. Н. Кельцев

41090 П. Фильтры для жидкостей типа бензина. Бауэрс (Filter for fluids such as gasoline. Bowers Roy L.) [General Motors Corp.]. Пат. США 2772001, 20.11.56

Предложен аппарат для фильтрования углеводородных жидкостей, представляющий собой приемник, состоящий из верхней металлич. части и нижней стеклянной чаши, соединенных вместе благодаря давлению, обеспечивающему внешний затвор между ними. В верхней части находятся каналы, соединяющиеся с чашей, для ввода и вывода жидкости. Жидкость поступает в центре устройства, проходя вниз через ряд плоских фильтрующих колец, монтированных на одной оси с перфорированной плитой. В кольцах имеется ряд вертикальных каналов закрытых внизу, но открытых сверху. Далее жидкость поступает во второй фильтр, представляющий собой диск из фильтровального материала, с центральным проходом и поднимается по нему вверх. Край диска и плиты благодаря давлению плотно присоединены к верхней части и определяют путь потока жидкости. Находящиеся в ней твердые частицы задерживаются на внутренней или внешней поверхности одного из указанных фильтров и собираются в нижней части приемника. М. Пасманик

41091 П. Смазочные материалы (Lubricants) [Du Pont de Nemours & Co.]. Англ. пат. 726785, 23.03.55

К углеводородному или типа сложного эфира (напр., ди-2-этилгексилсебадианат) смазочному маслу добавляют в кол-ве 0,1—50% растворимого в масле солиполимера акрилового или α-алкил-акрилового эфира с ≥ 8 атомами С в остатке спирта и ненасыщ. соединения с третичной аминогруппой. В качестве 1-го компонента солиполимера рекомендованы n-октиловый, 2-этилгексилловый, n-дециловый, 2-бутилоктиловый, лауриловый, три-, тетра-, гекса- и октадециловый эфиры

акриловой и  $\alpha$ -замещ. низкомолекулярными алкилами акриловой к-ты. В качестве 2-го компонента рекомендованы 2- и 4-винилпиридины, 2-метил (или этил)-5-винилпиридин, *n*-диметиламиноэтил (или метил)-стирол или диметиламиноэтил-, диэтиламиноэтил-,  $\gamma$ -диметиламинопропил-,  $\gamma$ -диэтиламинопропил-, дициклогексиламиноэтилакрилат или метакрилат. В сополимер могут также входить *N*-алкил(арил)замещ. амиды акриловой и метакриловой к-т. К. Калайтан

41092 II. Смазочные масла, содержащие металлоорганические комплексы. Палмер (Organo-metal complexes and lubricating oils containing them. Palmer John F.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2721843, 25.10.55

Комплексы получают при нагревании эквимолекулярных кол-в растворимого в масле щел.-зем. сульфата,  $CS_2$  и диалкиламина, в котором алкил имеет  $\geq 5$  атомов C. Эти реагенты можно предварительно смешать с минер. смазочным маслом и потом нагреть. Пример. Смешивают 40,5 ч. ди-*n*-гексиламина и 600 ч. 31%-ного *p*-ра в масле Ва-соли сульфокислоты, алкилированного парафином бензола; *t*-ру смеси снижают до 10° и внутрь смеси медленно добавляют при перемешивании 16,7 ч.  $CS_2$ , затем нагревают 2 часа до 25—30° и поднимают *t*-ру до 100—130°; образовавшуюся воду удаляют в вакууме. А. Равикович

41093 II. Смазочные композиции с тетрагидроафтиламином (Zubricants) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Англ. пат. 733453, 13.07.55

К очич. минер. маслу добавляют в-во типа *N*-циклогексилтетрагидро- $\alpha$ -нафтиламина и бутиловый эфир бис-(*n*-хлорфенил)-фосфиновой к-ты. И. Рожков

41094 II. Масляные композиции. Таун (Oil compositions. Towne Charles C.) [Texaco Development Corp.]. Канадск. пат. 514018, 21.06.55

Предлагается гидравлич. жидкость, состоящая из очич. минер. масла парафинового основания с вязкостью при 37,8° 20,2 сст с добавкой 3,5—4,5 вес.% присадки, содержащей ~40% полимера эфира метакриловой к-ты с мол. в. 10 000—15 000 и с общей ф-лой  $[-CH_2-C(CH_3)(COOR)]_n$ , где R — смесь радикалов цетила, лаурила и октила, 2,5—3,5 вес.% присадки, содержащей сульфированное спермацетовое масло или ланолин и сульфированный цетилолеат, 0,8—1,0 вес.% присадки, содержащей ~12 вес.% сульфоната Na и ~42,5 вес.% соединения Ва с общей ф-лой  $Ba[-S-PR(S)(OR)_2]$ , где R — спирты  $C_7 + C_8 + C_{10}$ , и достаточное кол-во жидкого диметилсиликона с вязкостью ~900—1000 сст, добавляемого для предупреждения вспенивания и увлечения газа во время работы. Е. П.

41095 II. Смазочные составы (Lubricating oil compositions) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 733663, 13.07.55

Смазочная композиция состоит в значительной части из смазочного масла и в меньшей — из продукта, полученного взаимодействием окисла свинца с гуанидиновой (или с замещенной углеводородом гуанидиновой) солью фосфосульфированного углеводорода при *t*-ре  $\geq 120^\circ$  и ниже *t*-ры разложения продукта р-ции. Р-ция может проводиться в присутствии воды или пара, но предпочтительно в условиях практич. отсутствия влаги. Из окислов Pb могут применяться  $PbO$ ,  $Pb_2O_3$ ,  $Pb_2O_5$  или  $PbO_2$ ; окись обычно берется в кол-ве, достаточном для получения продукта с зольностью 1—25% или выше. Реакционная смесь продувается в процессе р-ции инертным газом ( $N_2$ ) и затем фильтруется, напр., через диатомовую землю для удаления нерастворимых в-в. Фосфосульфированный углеводород может быть получен взаимодействием сульфида фосфора ( $P_2S_3$ ,  $P_2S_5$ ,  $P_4S_3$  и  $P_4S_7$ ) с углеводородом предпочтительно в неокисляющей среде, напр. в  $N_2$ ; продукт р-ции должен быть затем обрабо-

тан продувкой паром, спиртом или аммиаком при 95—315°. В спецификации указываются углеводороды: олефины, полимеры олефинов (см. группу IV) (а)), диолефины, ацетилены, ароматика и др.; дистилляты смазочных масел, петролатум, крекинг-продукты, продукты конденсации нефтяных фракций и др. Производным гуанидина может быть замещенный углеводородом гуанидин или бигуанидин, дициандиамид или дициандиамидин. Гуанидин или замещ. гуанидиновая соль фосфосульфированного углеводорода может быть приготовлена способами, указанными в спецификации 684,168, предпочтительно взаимодействием фосфосульфированного углеводорода с гуанидиновым компонентом в неокисляющей среде при 38—205°, если желательно, то в присутствии *p*-рителя, напр. лигроина. Гуанидиновый компонент может применяться в форме карбоната, который должен быть растворен в воде, после чего реагирует с фосфосульфированным углеводородом. Смазочные масла могут быть минер. маслами прямой гонки из сырья парафино-нафтенowego или смешанного основания, или синтетич. маслами. Продукты могут применяться вместе с другими типами присадок, напр. депрессаторами, антиокислителями, вязкостными, маслянистыми, диспергирующими агентами, и могут применяться в гидравлич. жидкостях, охлаждающих и турбинных маслах. Приводятся примеры, показывающие свойства продукта, применяемого в качестве присадки к авиамаслу, полученного взаимодействием гуанидиновой соли фосфосульфированного и экстрагированного фенолом брайтстока (см. группу IV (в)) с  $PbO$  и  $Pb_2O_4$  соответственно при 193 и 205°, р-ция с  $Pb_2O_4$  приводится в среде  $N_2$ . Г. Марголина

41096 II. Осерненное масло с повышенной стабильностью в отношении изменения цвета. Блумсберг, Ширер (Sulfurized oil of improved color stability. Bloomsburg Harry E., Shearer Hugh T., Jr) [Esso Research and Engng Co.]. Пат. США 2753332, 3.07.56

Осернение минер. масел и жировых смазок производится путем подогрева масла с эффективным сульфировующим агентом, главным образом с элементарной S, которая смешивается с маслом (M) при подогреве до 150° и выше. Осернение M может производиться и с помощью сульфидов P, в частности  $P_4S_3$  и  $P_2S_5$ . При осернении M темнеет, так как при этом идут различные окислительные процессы. Осерненные M имеют тенденцию и к дальнейшему ухудшению цвета и потере прозрачности. Потемнение M, происходящее при осернении, может быть предупреждено путем проведения операции осернения в присутствии небольших кол-в соответствующих солей. Эти соли должны быть солями оснований щел. металлов и слабых к-т, или смесями солей, дающих щел. р-цию в водн. р-ре, особенно имеющих pH 9,5—11,2, напр.  $Na_2CO_3$  и  $NaHCO_3$  и соответствующие соли других щел. металлов; также некоторые бораты, но особенно фосфаты, содержащие по крайней мере 2 одновалентных атома щел. металлов, напр.  $Na_3PO_4$  и  $Na_2HPO_4$ , хотя последний нельзя считать удовлетворительным. Соль может быть суспендирована в M путем перемешивания с M очич. порошка соли или какого-либо волокнистого в-ва, пропитанного солью. Патентуется процесс осернения минер. (в том числе смазочных) и жировых (в том числе животных) M для получения продуктов, стабильных в отношении цвета и высокостабильных в отношении сохранения прозрачности. Процесс включает подогрев указанного M до *t*-ры  $\geq 150^\circ$  в контакте с 5—40% по весу, считая на M, осерняющего агента — элементарной S или сульфидов P, и в присутствии  $\geq 0,2\%$  по весу, считая на M, тринатрийфосфата. И. Рожков



**41097 П. Комплексные формальдегидные смазочные композиции.** (Complex formal lubricating composition) [Standard Oil Development Co.] Англ. пат. 732086, 15.06.55

Синтетич. смазочные композиции содержат комплексные производные  $\text{CH}_2\text{O}$  общей ф-лы  $\text{A}-\text{O}-[\text{CH}_2-\text{O}-(\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O})_p]_x-\text{CH}_2\text{O}-\text{B}$ , где А и В — органич. группы, содержащие  $\text{C}_2-\text{C}_{60}$ ,  $x$  и  $n$  — целые числа  $\geq 2$ ,  $y$  — целое число; общее число атомов С в молекуле 20—130 (см. группу IV (в)). Эти композиции смешиваются с минер. маслами или синтетич. смазочными материалами и могут применяться вместе с такими присадками, как вязкостные, антикоррозионные, депрессоры, детергенты, антиокислители. Они могут служить смазочной основой для консистентных смазок и загущаться мылами (напр. Li) высокомолекулярных насыщ. жирных к-т, N-ацил- $\alpha$ -аминофенолами, силикагелями и обработанными бентонитами. Описывается приготовление смазки, содержащей 79% комплексного соединения  $\text{CH}_2\text{O}$ , 20% Li-мыла жирной к-ты (литолит А) и 1% фенил- $\alpha$ -нафтиламина.

Г. Марголина

**41098 П. Смазочные составы.** Вильямс, Янгер (Lubricating compositions. Williams Paul H., Jounger Francis C.) [Shell Development Co.] Пат. США 2777819, 15.01.57

Смазочные составы, применяемые в условиях высоких давлений, меняющихся скоростей и т-р, состоят в основном из минер. смазочного масла и 0,1—10% алифатич. (с разветвленной цепью с третичными С-атомами) первичного алкиламинтрихлорметанфосфоната; аминогруппа соли должна содержать во всяком случае 8 С-атомов и имеет структуру  $-\text{C}-(\text{R})-(\text{NH}_2)_2$  или  $-\text{C}-(\text{NH}_2)_2$ , напр. группу 1,1,3,3-тетраметилбутиламина, 1,1,3,3,5,5-гексаметилгексиламина  $i-\text{C}_8\text{H}_{17}-\text{C}-(\text{C}_2\text{H}_5)_2-\text{NH}_2$  (I) и др. Пример: Смазочный состав содержит в основном минер. масло и 0,1—10% соли I и трихлорметанфосфиновой к-ты.

Г. Марголина

**41099 П. Депрессор для масел.** Уэйткемп, Хигли (Pour-point depressor. Weitkamp Alfred W., Higley Willard S.) [Standard Oil Co.] Пат. США 2726212, 6.12.55

Предложен способ улучшения свойств депрессора для смазочных масел, получаемого взаимодействием хлорированного парафина с ароматич. углеводородом в присутствии  $\text{AlCl}_3$  путем обработки его мочевиной или р-рами ее и удаления образующихся твердых в-в. Такой депрессор, будучи добавлен к очищ. смазочному маслу в кол-ве 0,16—0,24%, снижает т-ру застывания примерно на 5% более, чем необработанный депрессор.

З. Векслер

**41100 П. Присадки к смазочным маслам.** Кристман, Энгель, Зимон (Zusätze für Schmiermittel. Christmann Fritz, Engel Hans, Simon Walter) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.] Пат. ФРГ 942582, 3.05.56

Указанными присадками являются смеси двух компонентов: а) смесь нейтр., напр. Zn- или Sn- и Ca-или Ba-солей алкилциклич. сульфокислот, содержащих один или несколько алкилов с 6—15 атомами С, и б) смеси металлосодержащих продуктов р-ции сульфидов Р с органич. соединениями. К маслу добавляют 1—4% 1-го и 0,1—1% 2-го компонента. Пример. 200 г алкилциклич. сульфокислоты, содержащей в алкиле 11—12 атомов С, смешивают при 50—100° с 800 г смазочного масла, прибавляют 50 г  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , перемешивают 4 часа при 120—160°, добавляют 25 г  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и перемешивают еще 1 час. Продукт очищают 80 г отбеливающей земли при 180° и центрифугируют. Полученный продукт смешивают с 50 г Ba-соли продукта р-ции олеилового спирта и  $\text{P}_2\text{S}_5$ . Присадка обладает детергентными и антиокислительными свойствами и

применяется преимущественно с добавкой небольшого кол-ва силиконового масла.

А. Равинович

**41101 П. Присадки к смазочным материалам.** Филдс, Батлер (Zusätze zu Schmiermitteln. Fields Joseph Edward, Butler John Mann) [Monsanto Chemical Co.] Пат. ФРГ 942587, 3.05.56

В качестве антипенных присадок к смазочным маслам предлагается добавлять жидкие полимеры виниловых эфиров алифатич. к-т или сополимеры винилацетата и виниловых эфиров высших жирных спиртов.

Н. Шеголев

**41102 П. Регулирование вязкости алкилфенолсульфидов.** Уэйсберг (Process for controlling the viscosity of alkyl phenol sulfides. Weissberg Jesse S.) [Esso Research and Engineering Co.] Пат. США 2764617, 25.09.56

В процессе получения алкилфенолсульфидов, которые могут быть использованы как добавки к смазочным маслам, вводят в р-цию алкилфенолы с алкилами  $\text{C}_4-\text{C}_{20}$ , напр. трет-октилфенол, и  $\text{SCl}_2$  в присутствии летучего органич. р-рителя, кипящего ниже 100°, напр. гексана, введено улучшение, состоящее в отгонке р-рителя при т-ре, не превышающей 130° (ниже 115°, в течение 15 (10) мин.). Снижение т-ры и времени нагрева способствуют получению продукта с менее высокой нежели обычно вязкостью, что облегчает его перекачку. Пример. В периодич. процессе получения сульфида трет-октилфенол растворяют в равном объеме гексана, добавляют  $\text{SCl}_2$  в мол. отношении к алкилфенолу 1,5:2 и перемешивают при т-ре  $\sim 30^\circ$  2—3 часа. Из продуктов р-ции  $\text{HCl}$  удаляют. По окончании р-ции гексан отгоняют до 130°. Остаток с вязкостью при 100° 890 сст выдерживают 1 час при 100°, причем каждые 15 мин. отбирают пробу для определения вязкости. Содержание S в конечном продукте 11%.

Е. Покровская

**41103 П. Антикоррозионные галоидсодержащие присадки к смазочным маслам.** Грубеш (Verfahren zur Herstellung von nicht korrodierend wirkenden, halogenhaltigen Schmierölzusatzstoffen. Hrubesch Adolf) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.] Пат. ФРГ 964772, 29.05.57

Галоидсодержащие присадки, полученные по патенту 960987 (см. РЖХим, 1958, 30280), подвергаются взаимодействию (в присутствии или в отсутствие щел. катализаторов) с соединениями общей ф-лы  $\text{R}-(\text{HC}-\text{X}-\text{CH})_n-\text{R}_1$ , где X — атом O, S или имино-

группа,  $n=1$  или 2, R и  $\text{R}_1$  — H или алкил-, галоидалкил-, арил- или аралкилгруппа. Пример. 100 г 2-этилгексилэфира тетрахлортнотимасляной к-ты нагревают с 0,5 г расплавленного натрияцетата до 40—50°, вводят при помешивании 3,5 г этиленоксида и медленно поднимают т-ру до 100—120°. Полученная присадка, добавляемая к смазочным маслам, работающим под высоким давлением, не выделяет  $\text{HCl}$  при 170—180° и не имеет раздражающего запаха. Масло, корродирующее обычно через 30—60 дней, при добавке к нему 0,5—4 вес.% присадки не корродирует в течение длительного периода.

Г. Марголина

**41104 П. Присадки к смазочным маслам.** Энгель, Зимон, Пальм (Schmierölzusatzstoff. Engel Hans, Simon Walter, Palm Albert) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.] Пат. ФРГ 952908, 22.11.56

Патентуется применение  $n$ -амино- $n'$ -нитродифенилсульфида ( $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ ) (I) в качестве присадки к смазочным маслам. I может прибавляться к маслу также вместе с детергентами, ингибиторами окисления и коррозии. Пример. В минер. масло с вязкостью 110 сст. при 50° добавляют при подогревании различ-

ные кол-ва I до растворения и, после охлаждения пробы, масла испытываются на машине Альмен-Виланда. Масла с 0,1, 0,5 и 1,0% I выдерживали нагрузку соответственно 700, 950 и 1700 кг, а масло без присадки лишь 200 кг.

Г. Марголина

**41105 П. Синтетические смазочные масла. Уотсон** (Synthetic lubricants. Watson Forrest J.) [Shell Development Co.]. Пат. США 2722518, 1.11.55

В синтетич. смазочном масле на основе алкил- или арилфосфата фосфоната или фосфината в качестве ингибитора коррозии и окисления диспергируют в кол-ве 0,5—5% тиодифениламин (I) и диаминодифенилалкан. Примеры состава композиции (в %): а) триоктилфосфата 89,1; б) брэйтстока 9,9; тетраметилдиаминодифенилметана 0,5 и I 0,5; б) дигексилгексафосфоната 98, N,N'-тетраметилдиаминодифенилэтана 1 и I 1.

А. Равикович

**41106 П. Консистентные смазки на основе органических карбонатов. Моруэй, Котл, Янг** (Lubricating grease containing organic carbonates. Morway Arnold J., Cottle Delmer L., Young David W.) [Esso Research and Engng Co.]. Пат. США 2739127, 20.03.56

Предложена консистентная смазка, состоящая из карбоната, имеющего ф-лу  $\text{ROCOOR}'$  (R и R' — углеводородные радикалы, содержащие  $\geq 8$  атомов C), и 5—40% загустителя. Карбонат получают барботированием через спирт  $\text{C}_{13}$  оксисинтеза при  $140^\circ \text{C}$   $\text{COCl}_2$  до прекращения выделения HCl. Продукт промывают водой, р-ром NaOH и перегоняют; отбирают фракцию 170—182°/7 мм. Загуститель получают нейтр-цией LiOH смеси состава 1:1 к-т уксусной и гидрированного рыбьего жира. Пример состава смазки (в %): Li-мыла 9,  $\text{C}_{13}$  оксокарбоната 90, ингибитора фенил-а-нафтиламина 1.

А. Равикович

**41107 П. Консистентные смазки, загущенные литиево-стронциевым мылом, из окисленных нефтяных фракций. Эккерт** (Lithium-strontium soap greases from oxidized petroleum fractions. Eckert George W.) [The Texas Co.]. Пат. США 2738327, 13.03.56

Предлагается консистентная смазка (KC), состоящая из масляной основы, загущенной смесью литиевых и стронциевых мыл, полученных из окисленного нефтяного парафина с ч. о. 175—450. Соотношение мыл Li и Sr в KC по весу от 1:4 до 4:1 (напр., 3:2), содержание мыл от 25 до 45 вес.%, содержание свободных щелочей от 0,01 до 10%. В качестве масляной основы может быть использовано дистиллятное смазочное масло нафтенового основания с вязкостью 20,7—86,6 сст при 37,8°. KC, загущенные Li—Sr-мылами, не изменяют своей пенетрации при длительном хранении (до 6 месяцев) и являются высококачеств. смазками для шариковых и роликовых подшипников.

Р. Ошер

**41108 П. Консистентные смазки и их приготовление** (Lubricating greases and method of making same) [Esso Research & Engineering Co.]. Англ. пат. 736890, 14.09.55

Консистентные смазки с высокой т-рой каплепадения и мазеобразной консистенцией получают омылением в смазочном масле омыляющегося материала, состоящего из насыщ. или гидрированных глицеридов жиров и масел, или ненасыщ. жиров и масел, исключая сурепное, или смесей глицерина и насыщ. или ненасыщ. жирных к-т с 12—30 атомами C. Омыление производят избытком щелочи, после омыления смесь нагревают и поддерживают при определенной т-ре, пока не прекратится выделение газа, после чего смесь охлаждают. Пригодными смазочными маслами являются минер. или неомыляемые синтетич. масла; но после того, как реакционная смесь охлаждена до т-ры  $< 150^\circ$ , дополнительно может быть добавлено смазоч-

ное масло иного типа, включая сложные эфиры. Омыление проводится предпочтительно каустич. содой.

Г. Марголина

**41109 П. Консистентные смазки** (Lubricating greases) [Naamloose Vennootschap de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Англ. пат. 736270, 7.09.55

Консистентная смазка состоит в основном из почти полностью галоидированного углеводородного смазочного масла (M), где галоид — F или F и Cl (в последнем случае  $\frac{3}{4}$  галоидных атомов составляет F), загущенного неорганич. гелеобразующим агентом, имеющим гидрофобную пленку, химически связанную с поверхностью частиц, и в меньшей мере из почти полностью фторированного полярного органич. компонента с 3—18 атомами C. Галоидированные M могут быть фтороуглеродными M, полученными синтезом Фишера-Тропша; маслами могут быть полимеры хлортрифторэтилена, предпочтительно с мол. в. 300—1500; сополимеры тетрафторэтилена и хлортрифторэтилена. Неорганич. гелеобразующим агентом может быть  $\text{SiO}_2$ , поверхность которого этерифицирована моно- или полиатомным алифатич. спиртом, имеющим 3—18 атомов C, напр., жирными спиртами, пропиловым, бутиловым, амилловым, гексилловым и др.; оние-вая глина; или аморфный коллоид, поверхность частиц которого покрыта полимерной силиконовой смолой. Оние-вые глины, получаемые из бентонитов: Уайоминг-бентонит (США), аттапульгит и синтетич. цеолиты или синтетич. глины такие, как глины из окисей Mg-Si-Na или окисей Ca, Si, K и оние-вые компоненты, как аммониевые, фосфониевые и стибониевые, напр., соли первичных или вторичных алифатич. аминов или четвертичные аммониевые соединения, имеющие  $\geq 1$  органич. радикала с прямой цепью с  $\geq 10$  атомами C; примерами оние-вых глин являются продукты р-ции диметилдидециламмонийбромида с Уайоминг-бентонитом, трифениллаурилфосфонийбромида с гекторитом и додециламмонийацетата с бентонитом. К аморфным коллоидам относятся окисы Si, Mg, Al и смеси их и соответствующие гидроокисы металлов, сульфиды и карбонаты; покрывающий гель может быть образован полимеризацией галоидсилана или аминсилана, напр., трипропилбромсилана, диметилдихлорсилана, диаллилдихлорсилана и др. К фторированным полярным компонентам (перфторсоединения) относятся фторированные моно- и дикарбоновые алифатич. к-ты, примеры которых приводятся, и циклоалифатич. и ароматич. к-ты; соли этих к-т, напр., перфторметилкапроновой, перфторфосфорной и фосфиновой к-т и их неполные эфиры; перфторированные спирты, напр. жирные спирты такие, как перфтороктиловый, дециловый, перфторированные кетоны и альдегиды; перфторкапрамид и гептафторбутиронитрил.

Г. Марголина

**41110 П. Обработка консистентных смазок галоидо-производными углеводородов. Янг, Моруэй, Франклин** (Halogenated hydrocarbon-treated greases. Young David W., Morway Arnold J., Franklin Henry J.) [Esso Research and Engng Co.]. Пат. США 2755249, 17.07.56

Для получения плотных, особенно брикетных, смазок натриевые консистентные смазки (5—40% мыла), изготовленные на минер. маслах, обрабатывают от 10 мин. до 10 час. под давлением при т-ре 200—350° галоидопроизводными углеводородами ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_2\text{Cl}_6$ ,  $\text{C}_2\text{Br}_6$ ,  $\text{CBr}_4$ ,  $\text{CCl}_2\text{Br}_2$ ,  $\text{CCl}_3\text{Br}$ ), чаще всего  $\text{CCl}_4$  в кол-ве 1—5 вес.%. Предполагается, что такая обработка приводит к изменению свойств жидкого компонента смазок, мало влияя на загуститель. Пример. 100 г Na-смазки (72% минер. масла,  $\nu_{98,9} = 110$  сст; 28% мыла из сурепного масла) с пенетрацией 200 нагревают до 350° и перемешивают с 3 г  $\text{CCl}_4$  в течение



1 часа; р-цию проводят в колбе с обратным холодильником. При 300°  $\text{CCl}_4$  начинает взаимодействовать со смазкой, причем выделяется сухой  $\text{HCl}$ . По окончании обработки смазка не должна содержать ни  $\text{CCl}_4$ , ни водорастворимых к-т. При проведении реакции под давлением т-ра может быть снижена до 200°. Пене-трация смазок в результате обработки снижается до 75—125 (с перемешиванием).

В. Силицын  
41111 П. Смазочно-охлаждающий состав для метал-лообработки. Хёпфнер, Гётте (Schmier-, Gleit- und Kühlmittel, insbesondere für die spanabhebende Bearbeitung von Metallen. Höpfner Konrad, Götte Ernst) [DEHYDAG Deutsche Hydrierwerke G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 963985, 16.05.57

Органические электронейтр. соли (I), полученные из эквимол. кол-в анионоактивного алифатич., циклоали-фатич. или алифатически-ароматич. соединения, со-держащего в молекуле по крайней мере 1 липофиль-ный остаток с 6 или более С-атомами и кислоту соле-образующую группу, и катионактивного ониевого соединения, применяются в виде водн. р-ров или эмульсий в качестве смазочно-охлаждающих средств при металлообработке (сверлении, шлифовке, фрезе-ровании), в соединениях с обычными смазочными ма-териалами. I могут дополнительно содержать органич. дисульфон- или сульфонкарбонимиды. Пример. 2,5 кг I, полученной из эквимол. кол-в Na-алкилсульфоната (алкильный остаток  $\text{C}_{12}$ — $\text{C}_{16}$ ) и диметилциклогексил-октадециламмонийхлорида, растворяются с 10%-ным избытком анионоактивного компонента в 100 л воды. Этот р-р можно применять в качестве смазочноохла-ждающего средства.

Г. Ф. Марголина  
41112 П. Эмульсия для смазки режущих инструмен-тов на станках, особенно предназначенных для об-работки металлов. Беллуко (Liquide pour le grais-sage des outils de coupe sur les machines-outils parti-culièrement sur les machines-outils destinées au tra-vail des métaux. Belluco Mario). [Industries Chimiques de Villeurbanne]. Франц. пат. 1115894, 30.04.56

Патентуется эмульсия для смазки режущих инстру-ментов на станках, представляющая собой псевдорас-твор ряда органич. соединений в воде с добавлением ингибитора коррозии и агента, подавляющего обра-зование пены. К числу применяемых органич. соеди-нений относятся: продукты конденсации первичных, вторичных и третичных алкиламинов, первичные, вто-ричные или третичные алкиламины или их смеси с жирными к-тами (ЖК), имеющие 12—18 атомов С в полученном продукте, алкиламины ЖК, сложные эфиры ЖК с алкилоламинами, алкилоламинами — алкил-амины ЖК, полиалкилоламинами ЖК, алкилола-мины, ЖК или нейтр. сульфированные масла с алкилоламинами. Может быть также применена и смесь указанных продуктов. Пример состава (вес.%): олеиновой к-ты 0,30—0,90; диизопраноламина 0,24—0,75; диизопраноламида олеиновой к-ты 0,15—0,45;  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  0,05—0,15, воды 99,26—98,75. Эмульсии могут быть изготовлены в концентрированном виде и затем по мере надобности разбавлены водой. М. Пасманик

41113 П. Определение галоида в нефти. Джутер-бок, Мак-Артур (Determination of halogen in oil streams. Juterbock Edwin E., McArthur Donald S.). (Esso Research and Eng. Co.). Пат. США 2744199, 1.05.56

Метод определения Cl в углеводородных материалах (УМ) состоит в пропускании струи УМ через камеру активации со скоростью, обеспечивающей время пре-бывания УМ в камере от  $\frac{1}{4}$  до 3-кратного периода полураспада  $\text{Cl}^{38}$ , в бомбардировке УМ нейтронами, имеющими интенсивность по меньшей мере 2 кюри, и подсчете атомных расщеплений саморегистрирую-

щим прибором. Поток УМ может представлять собой нефть, содержащую NaCl до обессоливания в кол-ве 71 г/м<sup>3</sup>, а после обессоливания не более 28,5 г/м<sup>3</sup>, источником нейтронов может быть Be—Ra-излуча-тель с интенсивностью нейтронов 2—100 кюри, время пребывания нефтяного потока в камере 10—120 мин.

Г. Марголина

См. также: Общие вопросы 39076. Происхождение нефтей 39274. Нефтезаводское оборудование 39870, 39928, 39942. Очистка нефтепродуктов 39889. Коррозия 39965, 39966, 39979, 40011. Сточные воды нефтепера-ботки 40036, 40082. Применение нефти и нефтепро-дуктов 40366, 40512. Роль бактерий в разрушении сма-зочных эмульсий 15072Бх

## ЛЕСОХИМИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДСТВА. ГИДРОЛИЗНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Редактор А. П. Хованская

41114. Изучение физических свойств древесины и характеристики древесины. Такубо (Takubo Kenjiro), Мокудзай когё, Wood Ind., 1956, 11, № 114, 10—14 (японск.)

41115. Химический состав древесины. Шабин-ский (Chemiczna budowa drewna. Schabiński Stanisław), Przem. drzewny, 1956, 7, № 5, 4—12 (польск.)

Древесина рассмотрена как сложный комплекс в-в анизотропного характера с кристаллич. строением, к которым относится целлюлоза, и в-в, имеющих аморф-ную структуру, к которым относятся остальные со-ставляющие древесины. Сопоставлены физ. свойства целлюлозы с свойствами технич. материалов. Рассмотр-ены различные теории ее строения. Отмечено значе-ние лигнина в строении древесины и необходимость его использования.

Е. Гурвич

41116. Изучение лигнино-углеводного комплекса. I. Связь пентозанов и лигнина из соломы пшеницы при щелочной экстракции. II. Углеводы в уксусно-кислом лигнине и ацетилированном лигнине соло-мы пшеницы. III. Хроматографическое выделе-ние лигнино-кислого комплекса из ацетилированной соломы пшеницы. Хаяси, Тяти (Hayashi Akira, Tachi Isamu), Нихон ногёй какаку кайси, J. Agric. Chem. Soc. Japan, 1956, 30, № 8, 442—451 (японск.)

41117. Химические реагенты из древесины. Вуд-рафф (Chemicals from the wood industry. Wood-ruff Samuel A.), Battelle Techn. Rev., 1957, 6, № 9, 3—6 (англ.)

Приведены данные о произ-ве ряда соединений для хим. пром-сти (ванилин, гваякол, ацетованилон, сире-невый альдегид, сиреневая к-та, 5-карбоксиванилин, эфиры ванилиновой к-ты, соединения, содержащие остатки — ванилин, гваяцил и сиренгил; жирные к-ты, стерин, фитостерин, канифоль, скипидар, этиловый спирт, дрожжи, фурфурол и его производные, диме-тилсульфид, антиоксиданты, диспергенты, усилители каучука, связующие в-ва, сырье для пластмасс, тан-нин, красители и др.), сырьем для которых является древесина.

А. Закопцов

41118. Химическое использование промышленных отходов лесоматериалов в США. Андерсон (Chemical utilization of timber processing residues in U. S. A. Anderson Arthur B.), Norsk skogind., 1957, 11, № 3, 97—101 (англ.; рез. норв.)

Из древесной коры дугласовой пихты вырабатыва-ют материалы, названные «Silvasons» и используемые в произ-ве цемента и резины. Приведен ряд в-в, по-

лученных в последнее время из отходов различных древесин; напр., из кедра ароматного выделены: *n*-метокситимол, *n*-метоксикарвакрол и другие фенольные соединения. В процессе сушки пиломатериалов *p*-рителями выделены различные экстрактивные в-ва, например, канифоль. Л. Михеева

41119. Изменения в канифольно-терпентинном производстве Америки (A new milestone in the American oleoresin industry.—), Naval Stores Rev., 1956, 66, № 1, 10—11, 14—15 (англ.)

В соответствии со схемой переработки живицы на канифоль и скипидар, осуществленной на канифольно-терпентинном з-де в Филдборо, живица после промывки, хим. обработки и отделения от примесей поступает в подогретом состоянии в канифольевареную установку непрерывного действия с автоматич. управлением. Живица находится в кубе при  $176^{\circ} \leq 5$  мин., что препятствует изомеризации левопимаровой к-ты в абиегиновую и промежуточные к-ты. Скипидар после конденсации освобождается от к-т (капроновой, валериановой, изомасляной и масляной) и воды. Он обладает незначительной кислотностью и хранится без ухудшения качества в течение длительного времени. Л. Коршун

41120. Дегидроабиегиновая и палюстровая кислоты — составные части живицы или обыкновенной *Picea excelsa* Link. Бардышев И. И., Черчес Х. А., Докл. АН СССР, 1957, 116, № 6, 959—960

Доказано присутствие в кислотной части живицы или обыкновенной дегидроабиегиновой и палюстровой к-т, кроме ранее обнаруженных левопимаровой, декстропимаровой,  $\alpha$ -сашиновой и абиегиновой. Выделенная дегидроабиегиновая к-та, после пятикратной перекристаллизации из спирта, имела т. пл.  $171-171,5^{\circ}$   $[\alpha]_D +61,5^{\circ}$ . Коэф. уд. поглощения 2,4 при 268 м $\mu$  и 2,2 при 275 м $\mu$ . Палюстровая к-та, выделенная из борниламиновой соли, после четырехкратной перекристаллизации из спирта имела т. пл.  $163-164^{\circ}$ ;  $[\alpha]_D +70,6^{\circ}$ , коэф. поглощения 29,3 при 266 м $\mu$ . А. Хованская

41121. Сосновое масло в качестве сырья. Состав масла и возможности его переработки. Василевский (Olej karpinowy jako surowiec. Skład oleju karpinowego i jego przetwórcze możliwości. Wasilewski R.), Przem. chem., 1956, 12, № 8, 448—453 (польск.; рез. русск., англ.)

Приведены результаты исследовательских работ по вопросу получения из соснового флотационного масла таких продуктов, как: терпингидрат, 1,8-цинеол, борнеол, анетол и технич. терпинеол. Отмечено, что указанными продуктами не исчерывается кол-во всевозможных препаратов и полупродуктов, которые могут быть получены для дальнейшего синтеза.

Е. Гурвич

41122. О технологии получения и облагораживания канифоли. Хунтенбург (Zur Technologie der Gewinnung und Veredlung von Harz. Hundenburg Wilhelm), Bitum., Teere, Asph., Pechе und verw. Stoffe, 1956, 7, № 3, 106—107 (нем.)

Изложены методы получения товарных продуктов из смол древесины, в частности обработка их водн. ра-рами едких щелочей, аммиака, соды с целью получения различных к-т (смоляных и жирных), идущих для изготовления клеев и мыл. Приведены также методы использования щелоков, получаемых при обработке древесины при  $170^{\circ}$  щелочами с добавкой  $\text{Na}_2\text{S}$ . При разложении сульфатных щелоков минер. к-тами получают продукты, применяемые для произ-ва клеев, для консервирования древесины и получения эмульгаторов. При перегонке таллового масла получают жирные и смоляные к-ты. Остаток от перегонки

этих в-в идет для изготовления олиф и других продуктов. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 22805.

И. Марьясин

41123. Пригодность кремнефтористого магния отечественного производства для пропитки крепежного леса. Зыска (Przydatność fluorokrzemianu magnezowego produkcji krajowej do impregnacji drewna kopalnianego. Zyska Bronisław), Przegl. górniczy, 1956, 12, № 12, Biul. głównego Inst. górnictwa, 33—36 (польск.)

Препарат  $\text{MgSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  отечественного произ-ва по сравнению с торговым препаратом  $\text{ZnSiF}_6$  дает вдвое меньшую коррозию и рекомендуется для пропитки крепежного леса с целью придания ему противогнильных свойств. Е. Гурвич

41124. Предохранение древесины соединениями меди. Белфорд, Престон, Кук, Невард (Timber preservation by copper compounds. Belford D. S., Preston R. D., Cook C. D., Nevard E. H.), Nature, 1957, 180, № 4595, 1081—1083 (англ.)

Для консервирования древесины применяли Tanalith C, представляющий водн. р-р  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и  $\text{Ar}_2\text{O}_5$ , а также  $\text{CuSO}_4$  (один), смесь  $\text{CuSO}_4$  и  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  в отношении 1:1;  $\text{As}_2\text{O}_5$  (один); арсенат Cu, арсенат Cr, хлорид Co, хлорид Fe и Zn. Комплексы, образуемые соединениями Cu с древесиной, изучены физич. методами. Медь найдена в паракристаллич. областях микрофибрил. А. Хованская

41125. Новое связующее для антисептических составов. Лившиц В. Я., Новая техн. и передов. опыт в стр-ве, 1957, № 5, 23

Исследована пригодность применения газогенераторной отстойной смолы (ОС) (отход при газификации древесины) для приготовления строительных антисептич. паст (АП). В состав АП входит  $\text{NaF}$ , ОС и глина. Установлено, что АП хорошо наносится на деревянные конструкции не засоряя распылителя, и дает прочный слой темно-серого цвета; повышает диффузию антисептика в древесину до 10 мм. ОС имеет существенные преимущества перед экстрактом сульфитных щелоков (удобство приготовления из них АП, содержание фенолов до 15—60%) и может заменить также кузбасский лак, применяемый в качестве материала для гидроизоляции антисептированных шпал. А. Вавилова

41126. О «предельной» степени полимеризации целлюлозы. Шарков В. И., Корольков И. И., Гарманова Е. Н., Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 11, 1668—1672

«Предельная» гидролизуемость целлюлозы (Ц) зависит от состава реакционной среды и микроструктуры препарата, что объяснено авторами различной проницаемостью Ц со стороны катализатора. Найдено, что «предельная» гидролизуемость гидрата Ц уменьшается при вытягивании ее в момент коагуляции вискозы. Одновременно увеличивается содержание в Ц легкогидролизуемой (аморфной) фракции. При набухании вискозного волокна области трудногидролизуемого компонента увеличиваются, а содержание легкогидролизуемой части уменьшается.

Резюме автора

41127. Изучение олигосахаридов, выделенных из  $\alpha$ -целлюлозы джута. Макмиллан, Сан-Гупта, Датт (Examination of the oligosaccharides isolated from jute  $\alpha$ -cellulose. Macmillan W. G., Sen Gupta A. B., Dutt A. S.), Nature, 1957, 180, № 4594, 1041 (англ.)

Изучен состав олигосахаридов (ОС), получаемых при мягком гидролизе  $\alpha$ -целлюлозы из джута, а также состав сахаров, получаемых при более полном гидролизе отдельных ОС, выделенных в чистом виде. Главной составной частью ОС является глюкоза; в ОС она химически соединена с галактозой, ксилозой и воз-



можно с маннозой. Эта связь не нарушается при мягком гидролизе  $\alpha$ -целлюлозы с 2 н.  $H_2SO_4$ , в течение 1 часа при 98—99°, но разрушается при полном гидролизе ОС кипячением с 1 н.  $H_2SO_4$ . Если существует связь глюкозы с арабинозой и рамнозой, то она очень непрочна и разрушается уже при мягком гидролизе, когда эти сахара получают в свободном состоянии, наряду с ОС. ОС разного состава имеют разное значение  $Rf$ . Хроматограммы получали с р-рителем *n*-бутиловый спирт-уксусная к-та-вода (1:0,24:1), с проявлением анилифталатом. Некоторые пятна на хроматограмме видны только в УФ-лучах. Начало см. РЖХим, 1957, 42958. А. З.

41128. Нейтрализация гидролизатов, полученных при гидролизе древесины концентрированной серной кислотой. Путныня, Одинцов (Ar koncentrētu sērskābi iegūto hidrolizātu neitralizācija. Putniņa M., Odincovs P.), *Mežsaimniecības Problemu Inst. raksti. LatvPSR Zinātnu Akad.*; Тр. Ин-та лесохоз. проблем. АН ЛатвССР, 1957, 13, 15—18 (латв.; рез. русск.).

Гидролизаты, использованные для разложения апатита и содержащие после этого 11—17% сахаров, 1%  $H_2SO_4$  и 19—21%  $H_3PO_4$ , нейтрализовали сухой известью в 2 фазы. В первой фазе выдерживали 70°, во второй 40°. Так как повышение зольности зависит от наличия в гидролизате органич. к-т и коллоидов рН при нейтр-ции выдерживали 6,8—7,0. Основная масса осадка при таких условиях нейтр-ции состоит из преципитата, зольность нейтрализата не превышает 7,0%; сохраняется необходимая конц-я редуцирующих в-в. А. Хованская

41129. Аппараты для гидролиза концентрированной серной кислотой. Соболевский Ч. А., Тр. Ин-та лесохоз. проблем. АН ЛатвССР, 1957, 12, № 131—146. Для смешения гидролизуемого материала с  $H_2SO_4$  предложен усовершенствованный дисково-лопастной смеситель типа ДЛ-2; в качестве гидролизера — вальцевая машина; для инверсии р-ра сахара — трубчатый инвертор. Для инверсии гидролизата, представляющего собой суспензию со взвесью твердых частиц лигнина и негидролизованного материала в р-ре сахара и к-ты, рекомендуется лопастной инвертор, изготовленный из кислотоупорной стали. Всестороннее испытание аппаратов ползаводского типа подтвердило их соответствие требованиям нового способа гидролиза при модуле по к-те от 1,5 до 0,6. А. Хованская

41130. Влияние скорости подачи сульфитного щелока на спиртовый завод на концентрацию содержащихся в них сахаров. Бинковский, Богуславский (Wpływ szybkości podawania lugów posiarzynowych do spirytusowni na stężenie zawartych w nich cukrów. Binkowski Jan, Boguslawski Lech), *Przegl. papiern.*, 1957, 13, № 2, 58—59 (польск.).

Показано, что вытеснение щелока водой из целлюлозоварочных котлов приводит к уменьшению концентрации сахаров в щелоке и снижает общий выход спирта. Автор рекомендует промывку целлюлозы разбавленными щелоками, что увеличивает выход сахара и улучшает экономику произ-ва. Е. Гурвич

41131. Содержание фурфурола в некоторых сельскохозяйственных отходах Филиппин. Темпла, Квимозинг (Furfural content of some Philippine agricultural residues. Tempia Magdalena Alda, Quimosing Natividad), *Philippine J. Sci.*, 1956 (1957), 85, № 4, 417—424 (англ.).

Приведено содержание влаги, фурфурола (I), пентозанов, пентоз в отходах многих с.-х. культур Филиппин. Для промышленного получения I пригодны сле-

дующие виды растительных отходов, в которых найдено от 9,45 до 19,41% I (в расчете на сухое в-во): листовая обертка, стебли и кочерыжки кукурузы, рисовая шелуха, внутренние оболочки зерен кофе, кожура ореха *Pili*, скорлупа арахиса и кокосового ореха, багасса. А. Кононов

41132. Экстракция фурфурола из водных растворов. Ригамонти, Спакамела-Маркетти (Estrazione del forfurolo dalle soluzioni acquose diluite. Nota II. Rigamonti Rolando, Spaccamela Marchetti Elena), *Chimica e industria*, 1955, 37, № 13, 1039—1044 (итал.; рез. англ., нем., франц.).

Из ряда новых испытанных р-рителей наиболее удачными оказались каприловая и каприновая к-ты и их метиловые эфиры. Определены коэф. распределения воды и р-рителя и равновесия в паровой фазе фурфурол — р-ритель. При экстракции каприновой к-той уксусная к-та, являющаяся главным загрязнением фурфурола, остается в незначительном кол-ве в фурфуроле. При проверке этого метода в производственных условиях получены результаты, аналогичные лабораторным. Целесообразность метода подтверждена экономич. расчетами. Начало см. РЖХим, 1955, 53811. М. Нагорский

41133 П. Непрерывный способ крекинга смол, например древесной смолы, а также собирания и фракционирования продуктов крекинга. Мора (Kontinuierliches Verfahren zum Kracken von Teeren, wie Holzteer, sowie zum Sammeln und Fraktionieren der erhaltenen Krackprodukte. Mora Fernando Mario). Пат. ФРГ 962799, 25.04.57

Крекинг осуществляют вбрызгиванием смолы в виде тонкой пленки на внутреннюю поверхность стенки цилиндра для крекирования (Ц), нагретой до т-ры крекирования (пленка перемещается в одном направлении); остатки крекирования удаляют со стенки перед новым вбрызгиванием смолы. Внутри цилиндра прямолинейно движется взад и вперед распылитель (Р), мелко распыляющий смолу в виде полукруга на стенку Ц только во время прямого хода, очистку образовавшихся твердых остатков производят во время обратного хода Р. Все части паров после крекирования, способные сгущаться, конденсируют, отделяют конденсат от газа и, в данном случае, после теплообмена с парами непрерывно отстаивают от смолы при дополнительном обогревании; отстаившуюся фазу фракционируют. Патентуется также аппаратура, состоящая из обогреваемого снаружи Ц, внутри которого скользит поршень по меньшей мере с одним отверстием для прохода газов и Р, которые приводятся в движение при помощи полого поршневого стержня (ППС), связанного с Р. Дефлегматор (Д) присоединен к Ц, а к нему — башенный конденсатор (БК). Р, связанный с ним насос для накачивания смолы и ППС работают синхронно. Через ППС проходит трубопровод к Р, подающий смолу; в полую часть поршня вмонтирован трубопровод для охлаждения и для отвода охлаждающего в-ва, соединенный с полым стержнем вне Ц. Д соединен с Ц выпускной трубой, снабженной дырчатым поршнем для прочистки. Верхняя часть Д связана паропроводом с БК, снабженным в верхней части регулятором давления. Трубопровод для обратного стока жидкости связывает БК с верхним концом спускной трубы Д. Нижняя часть конденсатора соединена с обогреваемым отстойником для конденсата паров крекинга, снабженным спускной трубой для смолы и соединенным с колонной для фракционирования. Колонна соединена с отсасывающим вентилятором. Приложено 11 чертежей общей схемы и отдельных частей установки. Ю. Вендельштейн

41134 П. Способ получения гидроперекиси пинокарвеола. Шенк (Verfahren zur Herstellung von Pinocarveylhydroperoxyd. Schenck Günther O.). Пат. ФРГ 933925, 6.10.55

Раствор  $\alpha$ -пинена в спирте, изопропиловом спирте, бензоле или толуоле окисляют  $O_2$  или воздухом при облучении и в присутствии сенсibilизаторов, стимулирующих присоединение  $O$ , напр. озона, метиленового голубого, хлорофилла и т. п. Вследствие термич. неустойчивости гидроперекиси пинокарвеола (I) отгонку р-рителя и фракционированную перегонку продукта р-ции проводят при  $t$ -ре  $\leq 50^\circ$ . Напр., 100 г  $\alpha$ -пинена и 0,5 г метиленового голубого растворяют в 2500 мл изопропилового спирта и пропускают  $O_2$  при облучении лампой накаливания мощностью 300 вт. После поглощения 0,4–0,8 моля  $O_2$  р-ция настолько замедляется, что ее целесообразно прервать. В аппаратуре, облучаемой изнутри ртутной лампой мощностью 280 вт, продолжительность р-ции сокращается на  $1/3$ . После осторожного удаления р-рителя и непрореагировавшего  $\alpha$ -пинена отгонкой в вакууме при  $t$ -ре бани  $\leq 80^\circ$  получают сырую I с выходом (после перегонки в высоком вакууме) 80% теорией (считая на поглощенный  $O$ ),  $D_4^{20}$  1,03;  $n_D^{20}$  1,50. Оптич. вращение I зависит от исходного материала, напр. из пинена с  $[\alpha]_D^{20} + 27^\circ$  получают I с  $[\alpha]_D^{20} - 43^\circ$ . I является ценным промежуточным продуктом для синтеза, напр. транс-пинокарвеола (восстановлением I  $Na_2SO_3$ ) или соответствующего кетона (отщеплением воды с кетеном). Ю. Вендельштейн

41135 П. Средство для пропитки древесины. Яновский, Яновская (Srodek do impregnacji drewna. Janowski Boleslaw, Janowska Wincetyna). Польш. пат. 38219, 30.08.55

Патентуется пропитка древесины смесью мазута с газогенераторной смолой. Эта смесь придает древесине противоглистные свойства, проникая на глубину 5–6 мм. Смесью обладает антикоррозионными свойствами. Вместо мазута применяют отходы произ-ва синтетич. фенолов, а в качестве добавок — легкие масла смолы древесных лиственных пород. Е. Гурвич

41136 П. Способ предотвращения потемнения свежесрубленной лиственной древесины, в частности красного бука. Паули, Технау (Verfahren zur Bekämpfung des Verstockens von saftfrischen Laubbölkern, insbesondere von Rotbuchenstammholz. Pauli Otto, Technau Gerhard) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 950966, 18.10.56

Лобовую поверхность и срез свежесрубленной лиственной древесины обрабатывают р-рами, содержащими эфиры сернистой, тиосерной (восстановители) и (или) фосфористой к-ты или ацеталей формальдегида, в-вами, образующими пленку, а также применяют фунгициды (напр., пентахлорфенол и его соли, динитрофенол, нафтол, хлорированные анилины, хлорнафталин (I), и фракции каменноугольной смолы с фунгицидной активностью) и инсектициды (напр., эфиры тиофосфорной к-ты, ди-( $n$ -хлорфенил)- $\beta$ -трихлоратан и  $\gamma$ -гексахлорциклопексан). Пример: лобовую поверхность и срез свежесрубленных стволов красного бука длиной 7 м и диам. 30 см покрывают смесью 65% кумароновой смолы, 5% живицы, 20% I и 10%  $\beta$ -трихлорэтилфосфата (II); после хранения в лесу с апреля по октябрь глубина потемнения 1,5 см, у неотреботанных стволов — 135 см. Срезы стволов можно сначала обработать р-ром II в I, а затем р-ром смолы в I. Ю. Вендельштейн

См. также: Химия древесины 39635. Определение фенолов в подсмольных водах 40030. Терпены 39754, 37755. Средства предохранения древесины 40802. Структура лигнина 42182

## ЖИРЫ И МАСЛА. ВОСКИ. МЫЛА. МОЮЩИЕ СРЕДСТВА. ФЛОТОРЕАГЕНТЫ

Редактор А. А. Зиновьев

41137. Определение содержания масла в индивидуальных образцах семян, получаемых от фермеров. Линдберг, Труэнг, Люткенс (Bestämning av oljehalten i enskilda odlareleveranser av oljeväxtfrö. Lindberg J. E., Troëng S., Lyttkens G.). Sver. utsädesfören. tidskr., 1956, 66, № 5, 281–301 (шведск.; рез. англ.)

Метод определения содержания масла в семенах (см. РЖХим, 1956, 52841) применен для анализа масла в семенах, получаемых от фермеров. Описаны некоторые методы анализа. Библ. 29 назв. А. Зеленецкая

41138. Система «де Смет» экстракции масляных семян. — (Le système «de Smet» d'extraction des graines oléagineuses. —), Annuaire ind corps gras et déterg., 1957, Montreuil (Seine), 1957, 71–73 (франц.)

Краткая характеристика системы, включающей процессы непрерывной противоточной экстракции масляных семян, дистилляции мисцеллы, извлечения остатков р-рителя из шрота, регенерации р-рителя и рафинации масел. А. Емельянов

41139. Кукурузное масло. Денисенко Я. И., Кукуруза, 1957, № 9, 54–55

Способы получения и состав.

Н. Л.

41140. Масло из семян чая. (Литературный обзор). Лебедева З. К., Масл.-жир. пром-сть, 1957, № 12, 18–20

41141. Исследование химического состава жирного масла плодов анизета — *Pimpinella anisatum* Bois. Борисяк Ю. Г., Макарова Г. В. В сб.: Некоторые вопросы фармации. Киев, Госмедиздат УССР, 1956, 179–184

Жирное масло анизета получено экстракцией эфиром отходов после отгонки эфирного масла в кол-ве 8,2% от веса взятых плодов. Качеств. и колич. исследование жидких и твердых к-т масла показало, что в состав смеси к-т (йодное число 95,9, родановое число 87,2) входит 87,0% олеиновой к-ты (в том числе 61,0% олеиновой и 26,0% ее изомера — петрозелиновой к-ты), 9,9% линолевой к-ты и 3,4% пальмитиновой к-ты, т. е. состав масла качественно очень близок составу кориандрового масла и отличается количественно вдвое меньшим содержанием петрозелиновой и пальмитиновой к-ты и вдвое большим олеиновой к-ты, при близком содержании линолевой к-ты. Охлаждением масла до  $0^\circ$  выделена плотная часть ( $\sim 20\%$ , после перекристаллизации из сп.-эф., т. пл.  $30$ – $31^\circ$ ), имеющая одинаковый с плотной частью кориандрового масла хим. состав — глицериды петрозелиновой и пальмитиновой к-ты — и близкие физ. свойства. Полученные данные позволяют предполагать возможность использования плотной части в качестве заменителя масла какао в аптечной практике и пищевой пром-сти. Ю. Вендельштейн

41142. Изучение составных частей масла рисовых отрубей. I. Выделение фенольных веществ. Симидзу, Ота, Китахара, Цуноо, Сасахара (Studies on the constituents of rice bran oil. I. Isolation of phenolic substances. Shimizu Masao, Ohta Genkichi, Kitahara Shin-ichi, Tsunoo Genzo, Sasahara Shin-ichiro), Pharmaz. Bull., 1957, 5, № 1, 36–39 (англ.)

На основании ранее проделанных работ, в результате которых из масла рисовых отрубей выделено в-во оризанол (максимумы поглощения (в гектане) при 231, 290 и 315 м $\mu$ ) проведено дальнейшее изучение фенольных в-в (I). Масло, освобожденное от свободных жирных к-т (40%-ный  $Na_2CO_3$  в р-ре дихлор-



этана), растворяли в петр. эфире, р-р пропускали через колонну с  $Al_2O_3$ . Адсорбированные I извлекали из адсорбента смесью лед. уксусной к-ты и бензола и в виде эфири. р-ра очищали от нефенольных фракций 2%-ным р-ром КОН, затем перекристаллизовывали и после апетилирования фракционированной перекристаллизацией из этилацетата разделяли на 3 в-ва: очень слабо растворимая фракция была в ничтожном кол-ве, из лучше растворимой фракции выделены 2 в-ва, после деацетилирования которых получили: оризанол А и оризанол В. А. Вавилова

**41143. Исследование каталитической изомеризации дегидратированного касторового масла.** Чаудхури, Мукхерджи (Studies on catalytic isomerization of dehydrated castor oil. Chowdhury D. K., Mukherji B. K.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, ВС16, № 4, В175—В178 (англ.)

Каталитическая изомеризация (И) изучалась на образцах касторового масла, дегидратированного в атмосфере  $N_2$  при  $250^\circ$  и 560—610 мм в присутствии 1%  $NaHSO_3$  и 1%  $KHSO_3$ . Изучено действие катализаторов  $SO_2$ , Ni-C и  $AlI_3$ . Лучшие результаты получены при проведении И при  $200^\circ$  в присутствии 1%  $AlI_3$ , промотированного 0,25%  $ZnCl_2$  с последующим обесцвечиванием  $CaO$  (1% от веса масла). Получено светлое масло, содержащее ~50% конъюгированных изомеров с кислотным числом 2,2, вязкостью ~3 пуаз. Приведены результаты И в разных условиях, показано влияние добавок  $ZnCl_2$  и обесцвечивания продукта И действием  $CaO$  и угля. В. Красева

**41144. Тунговое масло и возможности определения его анализом.** Сообщение II. Опыт гелеобразования в присутствии льняного масла. Рейс-Майерхоффер (L'olio di tung e il suo controllo analitico. II. Nota: prove di gelificazione in presenza di olio di lino. Reis Mayerhoffer C.), Olearia, 1957, 11, № 5-6, 133—134 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Изучена возможность применения пробы на гелеобразование, как критерия отсутствия фальсификации тунгового масла (ТМ) льняным маслом (ЛМ). Пробу производят нагреванием на масляной бане при  $282^\circ$  чистого образца ТМ и его смесей с 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50 и 55% ЛМ с последующим учетом времени гелеобразования. Показано, что в случае свежих образцов масла время гелеобразования возрастало линейно с увеличением конц-ии ЛМ с 11 мин. у чистого ТМ до 20 мин. при 40%-ной конц-ии ЛМ в смеси. Если прибавляемое масло было окисленным в некоторой степени, то время гелеобразования уменьшалось, при одновременном понижении т-ры гелеобразования. Указано, что проба на гелеобразование не является строгим критерием чистоты ТМ, но может служить предварительным указанием на наличие фальсификации. Сообщение I см. РЖХим, 1958, 12643. А. Верещагин

**41145. Наблюдения над реакцией Паволини — Исидоро.** Дагетта (Osservazioni sulla reazione di Pavolini — Isidoro. Daghetta Alberto), Olii miner., grassi e saponi, colori e vernici, 1957, 34, № 9, 423—425 (итал.; рез. франц., англ., нем.)

Реакция Паволини — Исидоро, применяемая для определения кунжутного масла в гидрированных жирах (ГЖ), основана на взаимодействии сезамина (I) с фурфуролом в присутствии следов конц.  $H_2SO_4$ . В смеси возникает темно-синяя окраска. Для повышения чувствительности р-ции при исследовании фальсификации сливочного жира ГЖ и маргарином предложено видоизменение метода, заключающееся в концентрировании и очистке р-ра I в уксусном ангидриде (II) после экстракции I из масла. В колбу на 100 мл помещают 50 г расплавленного жира и прибавляют 30 мл II, после чего нагревают с обратным холодильником до получения прозрачного р-ра. После

охлаждения и разделения фаз II отделяют и отгоняют, пока в отгонной колбе не останется 4—5 мл жидкости. К жидкости добавляют немного активированного угля для обесцвечивания, нагревают на водяной бане и фильтруют. Промывную жидкость добавляют к основному фильтрату. В полученной прозрачной жидкости определяют I обычным способом. Описанный метод дает возможность определять I при содержании в жире 0,050—0,075% кунжутного масла. А. Верещагин

**41146. Определение окиси этилена в окуренных продуктах из копры.** Бенедикт (Determination of ethylene oxide in fumigated copra products. Benedict James H.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1957, 34, № 9, 450—452 (англ.)

Определение следов окиси этилена (I) в неочищ. копре, муке из копры и в кокосовом масле производили по методу, основанному на извлечении I из испытуемого образца током воздуха, который затем пропускают через р-р  $MgBr_2$ , содержащий определенное кол-во 0,02 н.  $H_2SO_4$ . Уменьшение кислотности пропорционально содержанию I. Метод применим ко всем пищевым продуктам. Приведены схема прибора и методика определения. А. Емельянов

**41147. Применение УФ-спектроскопии для исследования качества пищевых жиров.** Вольф (Application de la spectrophotométrie U. V. a l'examen de la qualité des corps gras alimentaires. Wolff J. P.), Ann. falsific et fraudes, 1957, 50, № 580, 149—162 (франц.)

Проведен спектрофотометрич. анализ натуральных и рафинированных жиров и масел. Установлено, что метод позволяет не только установить степень порчи жиров, но и обнаружить присутствие в них антиоксидантов. Жиры свежие, не содержащие конъюгированных двойных связей, не поглощают УФ-лучей. Перекиси (первая стадия порчи жиров) обнаруживают по фиксации кислорода в  $\alpha$ -положении к двойной связи, которая дает диеновую конъюгированную систему (полоса поглощения при 232 мμ). Конъюгированные двойные связи (образующиеся при термич. распаде перекисей или дегидратации спиртовых остатков) имеют полосу поглощения, близкую к 232 мμ. Конъюгированные тройные связи имеют полосу поглощения при 270 мμ и 232 мμ, кетоны — при 260—280 мμ, конъюгированные тетраеновые связи — при 302—316 мμ; полосы поглощения исследованных антиоксидантов: этил- и пропилгаллаты — 274 мμ, бутилксианизол — 290 мμ, дибутилгидрокситолуен — 276 мμ и 283 мμ.

В. Гурни  
**41148. Демаргаринизация растительных масел.** Мускари-Томайоли (La demargarinazione degli olii vegetali. Muscari Tomajoli Francesco), Olii miner., grassi e saponi, colori e vernici, 1957, 34, № 11, 487—489 (итал.)

Для демаргаринизации оливкового масла охлаждают при 7—10° зимой и 15—16° летом в цилиндрич. сосудах, снабженном механич. мешалкой. После выпадения кристаллич. осадка масло оставляют в кристаллизаторах в течение 36—48 час. Твердый осадок отделяют на фильтрах под давлением с двойным слоем полотна. В некоторых случаях перед фильтрованием масло выдерживают в отстойниках при ~20°. Кристаллизация и фильтрация затрудняются наличием в масле сопутствующих ему нежировых в-в. Указан и другой метод демаргаринизации, заключающийся в кристаллизации твердых триглицеридов из ацетоновых р-ров масел при охлаждении с последующей отгонкой р-рителя под вакуумом. Этот метод получил распространение в США.

А. Верещагин  
**41149. Снижение гидроксильного числа касторового масла при его осветлении некоторыми активированными отбельными землями.** Ноде, Перро (Sur la

diminution de l'indice d'hydroxyle au cours de la décoloration de l'huile de ricin par certaines terres activées. Naudet M., Perrot J.), Rev. franç. corps gras, 1957, 4, № 11, 549—551 (франц.)

Исследовано изменение гидроксильного числа (ГЧ) касторового масла при его обработке отбеленной землей (ОЗ), активированной HCl (к-той), ОЗ, активированной  $H_2SO_4$ , и смесью этой же активированной ОЗ с  $CaCO_3$ . Масло с начальным ГЧ 157,5 обрабатывают 2% ОЗ (1 час, 120°). Показано, что: 1) присутствие в ОЗ свободной  $H_2SO_4$  вызывает снижение ГЧ и тем в большей степени, чем больше кол-во свободной к-ты; 2) при тщательной промывке ОЗ после активации ( $H_2SO_4$  или HCl (к-той)) ГЧ почти не изменяется; 3) при обработке масла смесью активированной ОЗ и  $CaCO_3$  ГЧ снижается до 155,2. Во всех случаях не происходит образования диевых конъюгированных систем, органич. сульфатов или эстеров. Выдвигается гипотеза об образовании кислородных мостиков между углеродными цепями. Г. Фрид

41150. Применение инфракрасной спектроскопии при изучении фаз, возникающих при рафинации оливкового масла. Минутилли (Le fasi di lavorazione per la preparazione di un olio di oliva rettificato B seguite a mezzo della spettrofotometria all'I. R. Minutilli Federico), Rassegna chim., 1957, 9, № 4, 13—15 (итал.)

Изучено изменение ИК-спектра на различных стадиях рафинации оливкового масла. Показано, что кислое масло, полученное экстракцией бензином, имеет полосы поглощения при 3,43; 3,50; 5,74; 5,85; 6,87; 7,10; 7,30; 8,15; 8,65; 9,00; 9,16 и 10,72  $\mu$ . После отбелки масла инфузорной землей при 110° и этерификации свободных к-т глицерином под вакуумом в течение 8 час. при 160—210° и 215—218° исчезают полосы при 5,85 и 10,72  $\mu$ , что связано с исчезновением групп CO карбоксила при этерификации. Отмечено увеличение интенсивности поглощения полосы при 5,73  $\mu$ , связанной с СО-группой сложных эфиров. Аналогичные изменения в ИК-спектре вызываются нейтр-цией исходного масла посредством NaOH, обесцвечиванием, дезодорацией водяным паром и демаргаринизацией при 10° в течение 45 час. Приведены ИК-спектры.

А. Верецагин

41151. Ультрафиолетовые спектры оливкового масла на различных стадиях его рафинации. Фоскени, Минутилли (Influenza delle operazioni di rettifica sulle caratteristiche spettrofotometriche all'U. V. dell'olio di oliva. Foschini Arnaldo, Minutilli Federico), Rassegna chim., 1957, 9, № 4, 10—12 (итал.)

Оливковое масло на различных стадиях рафинации исследовали спектрофотометрически в области 255—285  $\mu$ . Полученное прессованием масло подвергали следующим операциям: растворение в  $CS_2$  с последующей отгонкой р-рителя, обработка конц.  $H_2SO_4$  с последующим разделением фаз, нейтр-ция NaOH, хроматографирование на колонке, дезодорация водяным паром, обесцвечивание инфузорной землей или активированным углем, демаргаринизация продолжительным охлаждением. Первые три и последняя операция не оказали влияния на УФ-спектр. Обработка водяным паром при 265° в течение 60 мин. вызвала увеличение поглощения во всей области 255—285  $\mu$ , а также образование нового максимума при 269  $\mu$ ; после обработки паром при 100° указанные изменения выражены слабее. Обесцвечивание инфузорной землей при 65—70° в течение 45 мин. вызвало появление в УФ-спектре полос поглощения, характерных для трех конъюгированных двойных связей, а также сильное увеличение общего поглощения. После обработки активированным углем указанный эффект слабее. Ука-

зано, что рафинация, приводя к образованию к-т с конъюгированными связями, может изменять пищевые свойства масла.

А. Верецагин

41152. Экспериментальные данные о перспективах новых методов обработки оливкового масла. Гаральо (Contributions expérimentales sur les perspectives offertes par les nouvelles méthodes de traitement de l'huile d'olive. Garaglio P. J.), Rev. franç. corps gras, 1956, 3, № 10, 646—672 (франц.)

Описаны современная аппаратура для получения оливкового масла (установки Monolea, Cosmolia, Idrolea, Frangolea, Moliduplex, Frangimeglio, Mostolea и др.). Приведены фотоснимки.

В. Мазюкевич

41153. Трудноэкстрагируемые липиды хлопковых семян, их состав и влияние на рафинацию неочищенных масел. Ивс, Спадаро, Д'Акуин, Кроветто, Чиринно, Станебери, Хоффнойр (The difficultly extractable lipides of cottonseed meats, their composition and effect on the refining characteristics of the crude oils. Eaves P. H., Spadaro J. J., D'Aquin E. L., Crovetto A. J., Cirino V. O., Stansbury Mack F., Hoffpauir C. L.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1956, 33, № 12, 639—645 (англ.)

Исследован состав экстрагированных липидов (I) двух различных партий (А и В) хлопковых семян и их влияние на потери при рафинации и цвет рафинированных и отбеленных хлопковых масел (М). Масличность мятки А 35—36%, В 39—40% на абс. сухое в-во. Подготовку материала к экстракции производили: 1) приготовлением сырого лепестка (Л) толщиной 0,2—0,25 мм, причем сухие семена увлажняли до обрушивания для обеспечения стойкости Л, 2) температурованием мятки в 5-чанной жаровне, с увлажнением ее в верхнем чане до 13% и 23-мин. нагреванием (43—77° для А и 41—93° для В), после чего из нее готовили Л той же толщины, 3) увлажнением Л в верхнем чане жаровни до 22—23° и жарением в остальных чанах. Температурный режим: в I чане 88° (7 мин.), во II 104° (12 мин.), в III 93° (12 мин.), в IV 102° (12 мин.), в V 113° (7 мин.). Последовательную экстракцию гексаном (т. кип. 68—70°) производили настаиванием в течение определенного времени без перемешивания при  $49 \pm 1^\circ$  со снижением т-ры на ночь до 32° до содержания липидов в образце ~ 0,5%. Мисцеллы собирали отдельно, а по окончании экстракции смешивали по 3—4 для образования последовательных фракций неочищ. I в порядке возрастающей трудности их экстрагирования. Фракции более глубокой экстракции содержали больше нежировых в-в и меньше нейтр. М. При экстракции Л сырой и термперированной мятки все фракции I содержали больше нежировых в-в и меньше нейтр. М. чем при экстракции мезги влажного жарения. Подные числа I снижались по мере увеличения кол-ва экстрагированного М. Тщательным смешением взвешенных кол-в последовательных фракций (начиная с первой) неочищ. I в их фактич. пропорции получены образцы неочищ. М, соответствующих той или иной глубине экстракции. Состав М рассчитан на основе анализа и кол-в, взятых для смеси исходных фракций I. Показано, что содержание нежировых в-в в М находится в прямой зависимости от глубины экстракции. М из мезги влажного жарения содержат значительно меньше нежировых в-в, чем М, экстрагированные из Л сырой и термперированной мятки. Кол-во неомыляемых незначительно возрастает с глубиной экстракции. Потери при рафинации М, экстрагированных из сырого Л, приготовленного из мятки А или В, быстро возрастают с глубиной экстракции. Наиболее низкие потери при рафинации дали М, экстрагированные из мезги влажного жарения. Цветность всех рафинированных М (за исключением М, полученного экстракцией мезги влажного жарения из



мятки Б) тем выше, чем глубже экстракция. То же наблюдается и в отношении цветности отбеленных М. При этом наиболее низкую цветность имели отбеленные М, полученные при экстракции Л сырой мятки, а наибольшую цветность имели отбеленные М, экстрагированные из Л темперирующей мятки. Г. Фрид

41154. Производственные методы рафинации и их влияние на изменения масел и сопутствующих им веществ. Балтес (Les procédés industriels de raffinage et leur influence sur les modifications des huiles et leurs produits d'accompagnement. Baltes J.), Rev. franç. corps gras, 1957, 4, № 5, 245—251 (франц.)

Указано, что для сохранения пищевой полноценности подвергаемых рафинации масел (М) и жиров на всех стадиях этой обработки следует избегать воздействия кислорода, вызывающего окисление М, предохранять М от соприкосновения с железом, являющимся прооксидантом, соблюдать непрерывность процесса и вести его при возможно низких т-рах. Указано, что это возможно только при непрерывном методе, проводимом в аппаратах из нержавеющей стали, под вакуумом и в атмосфере инертного газа. В соевом М, рафинированном на установке Лаваль и дезодорированном в системе Гирдлер, установлено значительное снижение кол-ва тяжелых металлов; кол-во токоферола уменьшилось только на 20%. В. Мазюкевич

41155. Изучение процесса рафинации арахидных масел с применением мочевины. II. Масла с незначительной и средней кислотностью. Лурп, Лешартье (Etude sur le raffinage des huiles d'arachide par l'urée. II.—Huiles à faible et moyenne acidités. Loury M., Lechartier G.), Rev. franç. corps gras, 1957, 4, № 7, 372—384 (франц.)

Приведены многочисленные данные, иллюстрирующие эффект применения мочевины для понижения содержания свободных к-т в различных образцах полученного прессованием масла арахиса, с кислотностью от 1,0 до 10,4% в пересчете на олеиновую к-ту. Полученные результаты представлены в таблицах, в которых показаны режимы обработки масел р-рами мочевины и достигаемое в каждом из опытов понижение содержания к-т. Особенно эффективно применение мочевины при высокой кислотности. Напр., при содержании свободных к-т в исходном масле 10,4% содержание к-т в обработанном масле только 0,14% (один из лучших режимов применения мочевины). Сообщение I см. РЖХим, 1958, 26628. А. Емельянов

41156. Фракционирование жирных кислот хлопкового сапостока методом кристаллизации с мочевиной. Кац Б. А., Маркман А. Л., Тр. Среднеаз. политехн. ин-та, 1957, вып. 2, 38—54

Описаны результаты изучения условий разделения жирных к-т (ЖК) хлопкового сапостока на твердую фракцию (ТФ), содержащую насыщ. и олеиновую к-ты, и жидкую (ЖФ), содержащую, в основном, линолевую к-ту, методом кристаллизации с мочевиной (I) в р-рителе (Р). Наилучшим соотношением является: ЖК:I:Р=1:2,1:3,9; т-ра кристаллизации 22—27°; время 16 час.; выходы: ТФ 62%, ИЧ 75, титр 40°, ЖФ 38%, ИЧ 169. Р-рителем может служить этанол и спирт-сырец. Колебания т-ры воды от 50 до 100° не оказывают влияния на выход ЖК. ЖФ, этерифицированная пентаэритритом, может служить заменителем льняного масла. Н. Соловьева

41157. О результатах освоения вакуумных жиротопенных установок судового типа. Харьков И. И., Рыбн. х-во, 1957, № 12, 39—42

Установлен оптимальный режим работы технологич. оборудования малогабаритных вакуумных жиротопенных установок, предназначенных для вытопки жира из тресковой печени. Рекомендуемый режим: загрузка вакуумного жиротопенного котла ~ 200 кг печени,

продолжительность вытопки 3 часа, т-ра греющей масляной рубашки 115—125°, вакуум 740—750 мм, периодич. работа мешалки (включение на 15—20 мин. и последующее выключение на 20—25 мин.), загрузка центрифуги 12—14 кг, длительность центрифугирования 5 мин., сьем жира из центрифуги с последующей выгрузкой из нее граксы до 2 мин. При вакуумном способе переработки тресковой печени средний выход жира 91% от его содержания в печени, а выход граксы 26% к весу печени против среднего выхода жира в 70% и граксы 60% при вытопке жира из печени трески в открытых паровых котлах. Г. Фрид

41158. Свойства масел и жиров животного происхождения. I. Масла и жиры, полученные из жировой ткани животных. Карола (Caratteristiche degli olii e dei grassi di origine animale. 1. Olii e grassi ricavati da animali terrestri. Carola C.), Olii miner., grassi e saponi, colori e vernici, 1957, 34, № 5, 233—241 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Характеристики жиров и масел животного происхождения: коровьего масла, свиного жирсырья и вытопленного жира, костного жира, копытного и др. Дана характеристика жира из хризалид. Библ. 59 назв. См. РЖХим, 1958, 30327. Л. Фрейдлин

41159. Новое в применении жиров морских животных для питания. Хен (Marine oljer i ernæringen. Nye synspunkter. Heen Eirik), Tekn. ukebl., 1956, 103, № 33, 759—760 (норв.)

41160. Разделение смеси стеарина и олеина при помощи гексана. III. Применение метода в промышленности. Внаренго (Stearina ed oleina per frazionamento con esano. III. Applicazione su scala industriale. Viarengo Mario), Olearia, 1956, 10, № 11-12, 233—237 (итал.; рез. англ., франц., нем.)

Описан пример фракционирования при —20° гексаном жирных к-т животного жира, из которого получено: 45% стеарина (т. затв. 54,6°, йодное число (ИЧ) 1,46, число омыления 208,5, кислотное число 208,1), 39% олеина (т. затв. 5°, ИЧ 81,2) и 16% пальмитиновой фракции (т. затв. 32,4°). Дана схема и кратко описана работа установки «citiosol», позволяющей перерабатывать указанным методом 12 т сырья в сутки с сокращением расходов произ-ва по сравнению с методом прессования на 2/3. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 64961. А. Марин

41161. Изучение влияния ультрафиолетового облучения на некоторые физико-химические свойства жиров. Рыспаев С. Р., Тр. Кирг. гос. мед. ин-та, 1956, 8, 260—264

Изучено влияние УФ-облучения на касторовое, оливковое, маковое, льняное масла, на твердые и жидкие животные жиры. Влияние облучения оценивалось по изменению (увеличению) вязкости и ацетильных чисел (АЧ). Установлено, что растительные масла, не содержащие высоконасыщ. жирных к-т (касторовое и оливковое), не дают нарастания (или лишь небольшое) вязкости и АЧ, а растительные масла, содержащие высоконасыщ. жирные к-ты (типа макового и льняного), дают резкое нарастание вязкости и АЧ. У животных жиров наблюдалось лишь малое нарастание вязкости, но более четко выраженное нарастание АЧ. У трескового жира отмечено резкое нарастание АЧ. Л. Михельсон

41162. Методика определения перекисного числа жиров. Сообщение II. Применение перекисного числа и некоторых других методов для оценки пригодности при употреблении в пищу сливочного масла и жиров. Седлачек, Рыбин, Тихая (Metodika na stanovení peroxydového čísla tuků. II. Sdělení Použití peroxydového čísla a některých jiných metod pro posuzování použitelnosti másla a sádla. Sedláček Bohuslav, Rybín Rudolf, Tichá Anděla),

Českosl. hyg., 1957, 2, № 4, 257—264 (чешск.; рез. русск., англ.)

Приведены результаты проверки степени пригодности хим. методов для контроля качества жиров и сливочного масла. Указано, что для оценки степени порчи жира целесообразно пользоваться перекисным числом и колориметрич. пробами с дифенилкарбазидом и тиобарбитуровой к-той. Для качеств. оценки следует пользоваться только пробой Крейса. Кислотное число для оценки качества жира непригодно, так как его величина может быть одинакова как у свежего, так и у прогорклого жира. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 56192.

Ю. Ромаков

41163. Влияние спирта на величину йодного числа гидроперекисей жиров. Картха (Effect of alcohol on the iodine value of fat peroxides. Kartha A. R. S.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, BC16, № 6, B272—B274 (англ.)

При изучении влияния алифатич. спиртов на йодное число (ЙЧ) окисленных жиров установлено, что обработка алифатич. спиртами может понижать ЙЧ гидроперекисей жиров, причем степень влияния зависит от применяемых условий р-ции. Полученные результаты указывают, что алифатич. спирты могут производить изомеризацию образующихся в начале р-ции перекисей, давая изомеры, в которых перекисные радикалы препятствуют абсорбции йода.

И. Вольфензон

41164. Устойчивость *d*- $\alpha$ -токоферола как такового, в растворителях и в метиловых эфирах жирных кислот. Липс (Stability of *d*- $\alpha$ -tocopherol alone, in solvents, and in methyl esters of fatty acids. Lips H. J.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1957, 34, № 10, 513—515 (англ.)

*d*- $\alpha$ -токоферол (I) растворяли в метилсиликоне, трифторвиниле, дибутилфталате и в чистых метиловых эфирах жирных к-т (стеарате, олеате, линолеате и линоленате) в различных конц-ях. Эти смеси и чистый I хранили в темноте при 60 и 120°, в эфирах при 40 и 80°. Периодически проводили взвешивание образцов и определение I. Найдено, что I наиболее устойчив в метилсиликоне, особенно при конц-ии 0,01%. В других р-рителях конц-ия 0,1% оказалась наиболее устойчивой. I без р-рителей разрушается быстрее, чем в р-рителях. Скорость разрушения I в эфирах возрастает по мере увеличения степени ненасыщенности жиров.

И. Вольфензон

41165. Определение токоферола в окисленных жирах. Франкел, Эванс, Кауан (Determination of tocopherol in oxidized fats. Frankel E. N., Evans C. D., Cowan J. C.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1957, 34, № 11, 544—546 (англ.)

Для определения токоферола (I) в окисленных жирах предложено нагревать жиры при 210° под вакуумом (~1 мм рт. ст.) в течение 10—15 мин. Перемешивание осуществляют струей N<sub>2</sub>. После нагревания жиры охлаждают до ~20° и определяют I. Доказано, что при такой обработке интерферирующие гидроперекиси полностью разрушаются, а содержание I не меняется. Сравнение этого метода удаления интерферирующих в-в с другими (удаление гидроперекисей обработкой 80%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, а также холодным и горячим омылением) показало, что описанный метод дает лучшие результаты. Удаление гидроперекисей из окисленных масел хроматографией на кремневой к-те дает более заниженные результаты, чем метод горячей обработки жиров.

И. Вольфензон

41166. Сорбиновая кислота — консервирующее средство для масла. Хильдингсон (Sorbinsyra som konserveringsmedel för messmör. Hildingson Bengt), Mejeritekn. medd., 1957, 18, № 2, 38, 40, 42—43 (шведск.)

41167. Обогащение моноглицеридов посредством молекулярной дистилляции. Сенлакн (Anreicherung von Monoglyceriden durch Molekulardestillation. Szeplaky M.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1957, 59, № 7, 505—509 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Исследована возможность увеличения содержания моноглицеридов (МГ) в технич. МГ при их мол. дистилляции (МД). На примере МГ пальмового и гидрированного подсолнечного масла, имеющих соответственно: содержание МГ 29,6 и 42,2%, кислотное число 4,0 и 1,5; свободного глицерина 2,5 и 0,2%. МД проводилась при 150, 180, 210° и скорости 5—10 г/мин (медленная дистилляция), 10—15 г/мин (средняя скорость) и 15—20 г/мин (быстрая дистилляция). Показано (для МГ пальмового масла), что: 1) сумма МГ в отдельных фракциях и в кубовом остатке меньше исходного кол-ва МГ, а общее кол-во свободных жирных к-т несколько увеличивается; 2) оптимальные условия МД: т-ра 180° и медленная дистилляция; 3) во 2-й фракции содержание МГ достигает максимума (81%), т. е. в 2,7 раза больше содержания МГ в исходном материале, причем общее кол-во дистил. МГ во всех фракциях при вакууме 0,010 мм рт. ст. составляет 25% от всего исходного материала и 84% от первоначального содержания в нем МГ; при вакууме 0,1—0,2 мм рт. ст. выход дистил. МГ составляет только 62%. Изучение свойств дистил. МГ показало: 1) улучшение цвета в сравнении с цветностью исходных технич. МГ; 2) равномерное увеличение йодного числа (ЙЧ) последовательных фракций, причем наибольшее ЙЧ имеет кубовый остаток; 3) т-ра плавления МГ на ~30° выше т-ры плавления исходных триглицеридов, а т-ра плавления дистил. МГ на ~15° выше т-ры плавления технич. МГ, что позволяет получить твердые пластичные МГ хлопкового и пальмового масла, не прибегая к гидрогенизации ненасыщ. глицерида.

Г. Фрид

41168. Содержание витамина Е в шведском маргарине. Хельстрём, Андерссон (E-vitamininnehållet i svenskt margarin. Hellström V., Andersson R.), Vår föda, 1956, 8, № 3, 9—12 (швед.)

41169. Причины снижения процентного содержания жиров при изготовлении масла. — (Hoe kan een hoog vetverlies bij het karnen ontstaan?), Vivel, 1955, 61, № 35, 761, 763—764 (гол.)

41170. Плавление и кристаллизация растительных восков. Машаду (Melting and crystallization of vegetable waxes. Machado Raul Dodsworth), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1957, 34, № 8, 388—393 (англ.)

Описана схема исследования растительных восков (В), предусматривающая определение запаха, внешнего вида, начальной т-ры плавления, т-ры полного расплавления и т-ры кристаллизации. Испытуемый образец В помещают на горячую плитку (100—110°), при этом определяют запах В, который особенно выражен при этой т-ре. Затем каплю расплавленного В переносят на покрывное стеклышко микроскопа в виде тонкого слоя и охлаждают на металлич. бруске при комнатной т-ре. По отверждению В определяют его внешний вид (матовая поверхность характерна для карнаубского В, а глянцевая лакообразная поверхность — для В *Syagrus coconata*). Далее стеклышко с нанесенным на него тонким слоем В помещают на спец. сконструированный автором горячий предметный столик микроскопа (нагрев регулируется реостатом). Сначала определяют т-ру, при которой становятся заметными первые мелкие капельки В, и продолжают нагревание до полного прекращения двойного лучепреломления, характерного для кристаллич. структуры В в твердом состоянии. Соответствующую этому моменту т-ру отмечают как т-ру плавления В. После этого испытуемый образец охлаждают и отме-



чают т-ру кристаллизации. Разница между т-рой плавления и т-рой кристаллизации весьма характерна для данного типа В. Приведены данные т-ры плавления и кристаллизации, а также микрофотографии исследованных данным методом различных типов растительных В.

Г. Фрид  
41171. Эмульгированные, диспергированные, самодиспергирующиеся воска. Торричелли (Cere emulsionate, disperse, autodisperdenti. Torricelli G.), Ind. vernice, 1957, 11, № 10, 267—272 (итал.)

Обсуждаются новые методы использования восков в эмульгированном и диспергированном состоянии. Для эмульгирования карнаубского воска используют смесь моно-, ди- и триэтаноламина [0,5 : (20—25) : (70—80)] (I), морфолин (II), а также синтетич. эмульгаторы. Для приготовления эмульсии восков (пчелиного, карнаубского, парафина, ланолина и японского) на 80—88 ч. воска берут 9—15 ч. стеариновой к-ты, 3—5 ч. I и 200—400 ч. воды. Стеарат I используют в качестве эмульгирующего агента. Оптимальной т-рой процесса является т-ра на 1—4° выше т-ры плавления воска. Эмульгирование ведут при цел. р-ции среды, достигаемой добавлением избытка буры. Для образования восковых пленок эмульсии используют в смеси с р-рами синтетич. смол. В качестве эмульгаторов используют также мыла, каустич. соду, олеиновую к-ту, моностеарат глицерина и др. Часто используемым эмульгатором восков является II в сочетании с олеиновой к-той. Эта смесь позволяет эмульгировать неомыляемые воска (церезин, озокерит, парафин). II позволяет получать более стойкие эмульсии и более стойкие пленки, чем I.

А. Верещагин  
41172. Непрерывное производство «твердого» и «мягкого» туалетного мыла в несколько стадий. Фок (Kontinuierliche Feinseifenherzeugung in mehreren Stufen in einem zwischen «fest» und «weich» liegenden Bereich. Fock Milos), Seifen — Öle — Fette — Wachs, 1957, 83, № 20, 565—567 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Обсуждаются способы непрерывного произ-ва туалетного мыла. Дано описание нового метода, обеспечивающего получение не содержащего воздуха мыльного бруска высокой однородности благодаря наличию спец. устройств и применению вакуума, с одной стороны, и одновременной ступенчатой сушке, с другой стороны.

В. Белобородов  
41173. Применение продуктов конденсации окиси этилена в мыловаренной промышленности. Чакерт (Produits de condensation de l'oxyde d'éthylène dans l'industrie du savon. Tschakert Hans E.), Rev. franç. corps gras, 1957, 4, № 12, 587—596 (франц.)

Исследованы физ.-хим. изменения 12 партий мыла при хранении на свету в сухом месте до 18 месяцев. Все партии мыла приготовлены в виде брусков с содержанием жирных к-т > 80% и с добавлением (кроме контрольной) до 3% (к весу жирных к-т) различных поверхностноактивных в-в. Через 1, 3, 6 и 18 месяцев определяют цвет и структуру мыла, потери веса, твердость, устойчивость на излом и изгиб. Найдено, что добавление продуктов конденсации этилена (напр., полиоксиэтилена) изменяет структуру и гомогенность мыла, улучшая его физ. свойства и повышая стойкость при хранении. Кроме того, они способствуют сохранению запаха и облегчают добавление антиоксидантов и других в-в, предупреждающих образование пятен и пожелтение при хранении, а также ланолина, сорбита, дезинфекционных средств и прочих добавок к мылу. Этоксильрованные амины жирных к-т лучше других испытанных в-в предохраняют мыла от прогоркания.

А. Емельянов  
41174. Немецкая промышленность моющих средств в 1956 г. и обзор исследовательских работ. Ман-

нек (Die deutsche Seifen- und Waschmittelindustrie in Jahre 1956 und Rückschau auf die Forschung. Manneck H.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1957, 83, № 1, 4; № 2, 29; № 4, 79—80; № 5, 103 (нем.)

Обзор литературы и патентов за последние годы по следующим вопросам: а) произ-во, рецептуры и области применения синтетич. моющих средств; б) приготовление ядровых, туалетных и жидких мыл, включая современные кусковые туалетные мыла из синтетич. продуктов; в) анализ и определение потребительского достоинства мыл и синтетич. моющих средств. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 19440.

Ф. Неволли  
41175. Стандартизация поверхностноактивных веществ. Волунтару, Орнштейн (Standardizarea produselor tensioactive. Voluntaru A., Ornstein M.), Standardizarea, 1957, 9, № 11, 560—562 (рум.)

В связи с пересмотром существующих стандартов и норм поверхностноактивных в-в, с целью устранения их недостатков, рекомендуется разделить их в группах и подгруппах согласно хим. составу и этим же руководствоваться в их наименовании.

А. Марин  
41176. Перспективы стандартизации поверхностноактивных веществ. Барбу (Linii de perspectivă în standardizarea agenților tensioactivi. Barbu C. R.), Standardizarea, 1957, 9, № 11, 521—525, 548 (рум.; рез. русск.)

Обзор развития произ-ва поверхностноактивных в-в (ПВ) в РНР. Обсуждается вопрос о необходимости стандартизации ПВ по терминологии и номенклатуре, а также установления единых методов анализа и испытаний сначала в национальных масштабах, а затем в интернациональном. Указано на недостатки классификации ПВ Гетцера, Штюпеля Г. и Вурцмита.

А. Марин  
41177. Современное производство поверхностноактивных веществ и перспективы его развития в Румынии. Анастаску (Producția actuală a agenților activi de suprafață și perspectivele de dezvoltare în R.P.R. Anastasiu St.), Standardizarea, 1957, 9, № 11, 525—528, 552 (рум.; рез. русск.)

Перечислены анионные поверхностноактивные в-ва, вырабатываемые в основном на базе нефтяных продуктов в РНР, и кратко описаны их физ.-хим. свойства. Обсуждается возможность организации на базе имеющегося сырья произ-ва катионных и неионогенных детергентов и других поверхностноактивных в-в, отличающихся своими специфич. свойствами и находящих широкое применение в текстильной и других областях пром-сти.

А. Марин  
41178. Основные области применения поверхностноактивных веществ. Желеску (Principalele domenii de utilizare ale agenților activi de suprafață. Jeleșcu E.), Standardizarea, 1957, 9, № 11, 544—548, 525 (рум.; рез. русск.)

Перечислены поверхностноактивные в-ва, широко применяемые в качестве моющих средств, эмульгаторов и т. д. в текстильной, меховой, кожевенной, нефтяной, горнорудной, каучуковой, косметич. и металлургич. отраслях пром-сти, в с. х., в медицине, в произ-ве пластмасс, стройматериалов и в домашнем обиходе.

А. Марин  
41179. Синтетические моющие средства из животных жиров. Х. Сульфированные этеноксилированные спирты из животных жиров. Байетлин, Стертон, Уэйл, Маурер (Synthetic detergents from animal fats. (X. Sulfated, ethenoxytated tallow alcohols. Bistline R. G., Jr, Stirton A. J., Well J. K., Maurer E. W.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1957, 34, № 10, 516—518 (англ.)

На-алкилсульфаты спиртов, полученных из животных жиров, обладают малой растворимостью при ~20°

(гексадецилсульфат Na 0,05%, октадецилсульфат Na 0,02%). Для повышения растворимости моющих средств, получаемых из этих спиртов, их подвергают оксигидролизированию с последующим сульфированием. Оксигидролизирование гексадеканола проводят при 195° в присутствии 0,5% катализатора (KOH). Реакцию прекращают, когда молекула увеличивалась на 3,2 группы окиси этилена ( $n^{60D}$  1,4390). KOH нейтрализуют конц. HCl, продукт фильтруют и непрореагировавший гексадеканол (~25%) удаляют вакуум-дистилляцией при 123° и 0,05 мм. Очищ. бесцветный полутвердый продукт содержит в среднем 3,8 группы окиси этилена. Хлорсульфоновую к-ту подают постепенно в мол. отношении 2:1 в перемешиваемый р-р, состоящий из 0,27 моля оксигидролизованного спирта в 200 мл тетрагидрофурана. Смесь нагревают 30 мин. до 80°, затем охлаждают до 14°, разбавляют 100 мл абс. спирта, нейтрализуют 18 н. NaOH и выпаривают досуха. Продукт обрабатывают абс. спиртом, р-р фильтруют для удаления неорганич. солей, перекристаллизовывают при 0°, снова растворяют в 70%-ном спирте и второй раз перекристаллизовывают при 0°. Выход очищ. продукта 48%; глубина сульфирования 95%, число групп окиси этилена 2. Аналогичным образом получают сульфат оксигидролизованного октадецилового спирта с 2 и 10 группами окиси этилена. Наилучшей поверхностной активностью обладает оксигидролизированный гексадецилсульфат, а наилучшим моющим действием оксигидролизированный октадецилсульфат. Оптимальным является присоединение двух групп окиси этилена. Часть IX см. РЖХим, 1958, 26675. Ф. Неволлин

41180. О поверхностноактивных веществах типа алкиларилсульфонатов. Хопфнигер (O substancjach powierzchniowych czynnych typu alkiloarylosulfonianów. Hopfinger Alfred), Chemik, 1957, 10, № 3, 73—76 (польск.).

Приводятся рецептуры моющих порошков. Описано назначение всех компонентов порошков. М. Рейбах

41181. Алкилоламиды жирных кислот в промышленности. 2. Хембро (Fatty alkylolamides as fine chemicals in industry. (2). Hembrough George R.), Chem. Prod., 1957, 20, № 8, 331—332 (англ.).

Обзор применения алкилоламидов жирных к-т: в жидких детергентах (Д) (в Д с хорошими пенообразующими свойствами, с сильным отщипающим действием — для чистки полов и удаления восков, и в Д для мойки посуды и стирки белья), в косметике, в текстильном произ-ве, а также в смазочных маслах (антикоррозионные добавки), в турбинном масле, дисперсиях красок, в маслах для охлаждения режущих инструментов и т. д. Сообщение I см. РЖХим, 1958, 30359. А. Вавилова

41182. Новая группа амфотерных поверхностноактивных веществ: производные жирных аминокислот. Андерсен, Фриман (A new family of amphoteric surfactants: fatty amino acid derivatives. Andersen D. L., Freeman A. J.), J. Soc. Cosmetic Chemists, 1957, 8, № 5, 277—282 (англ.).

Новая группа амфотерных поверхностноактивных в-в (ПВ), полученных конденсацией жирных первичных аминов с метилакрилатом в виде моно- и дисоединений, получила разнообразное промышленное применение, вследствие их ценных свойств, в числе которых: полифункциональность (они обладают анионными, катионными или неионными характеристиками в зависимости от типа среды — щел., кислотной или нейтр.), сходство с большим кол-вом других ПВ, вследствие чего, напр., можно получить продукты, имеющие катионные свойства, но содержащие лишь незначительные конц-ии катионных ПВ (что особенно важно в косметике), а также пенообразующие, эмульгирующие и общие поверхностно-активные

свойства (детергентность, смачивание, снижение поверхностного и межфазового натяжения и т. д.). Комбинацией моно-, и дисоединений с различной жирной цепью одновременно с контролем pH можно добиться любой эффективности поверхностноактивных свойств. Эти в-ва не дают коррозии даже в сильноабз. р-рах, поэтому они являются основными в аэрозольных составах. А. Вавилова

41183. Детергенты и другие поверхностноактивные вещества из нефти. Анастасиу (Detergenți și alți agenți activi de suprafață din petrol. Anastasiu St.), Rev. chim., 1957, 8, № 10, 650—654 (рум.; рез. русск., франц., нем., англ.).

Обзор. Кратко описаны некоторые методы промышленного произ-ва наиболее распространенных анионных, катионных и неионных поверхностноактивных в-в и их физ.-хим. свойства. Библ. 18 назв.

А. Марин  
41184. Поверхностноактивные вещества, применяемые при переработке нефти. Иля (Substanțe tensioactive în prelucrarea șteiului. Ilea M.), Standardizarea, 1957, 9, № 11, 555—558 (рум.).

Перечислены некоторые поверхностноактивные в-ва, применяемые при переработке нефти, и кратко описаны физ.-хим. процессы, имеющие место при рафинации различных нефтепродуктов. Библ. 15 назв.

А. Марин  
41185. Применение моющих средств в бутылочной машине. Милованова Л. В., Андреева Е. И., Спирт. пром-сть, 1957, № 8, 14.

Испытано с положительным результатом в лабор. и производственных условиях моющее средство, состоящее из NaOH, жидкого стекла и тринатрийфосфата. Лучшие результаты мойки бутылок (0,24% отбраковки по загрязненности) достигнуты на машине «Ленинград» при следующих условиях эксплуатации: 1) моющий р-р (МР) первой щел. ванны содержал NaOH 1,5—2% и жидкого стекла 1%, а МР второй щел. ванны — сверх указанного, еще тринатрийфосфат 0,5%; 2) нарастание т-р по ваннам от 35 до 75° и далее снижение их до 25°; 3) время пребывания бутылок в МР 2—6,5 мин. при общей продолжительности мойки 17—18 мин.; 4) смена МР проводилась после двух суток работы. Н. Гарденин

41186. Моющие средства для бутылок и их свойства. Руфф, Беккер (Diskemedel för flaskor och deras egenskaper. Ruff Donald G., Becker Kurt), Fokus (Sver.), 1956, № 1, 1—16 (шведск.).

41187. Микрокинематические исследования процессов эмульгирования, диспергирования и омыления кожного жира — основного компонента бельевых загрязнений. Рёймут (Mikrokinematische Studien über Emulsions-, Dispersions- und Verseifungsvorgänge unter besonderer Berücksichtigung des menschlichen Hautfetts und Grundlage des Wäschereischmutzes. Reumuth H.), Riechstoffe und Aromen, 1956, 6, № 10, 317—326 (нем.).

Приведены кадры из кинолентки, снятые с процессов эмульгирования, диспергирования и омыления жира, выделяемого телом человека, с соответствующим обсуждением каждого процесса. Жир, выделяемый кожным покровом человека, имеет кислотное число 47,7 и 51,1; число омыления 160,0 и 156,9; эфирное число 112,3 и 105,8; йодное число 79,4 и 76,1; гидроксильное число 0 и 10,2 при экстракции спирто-бензольной смесью и эфиром соответственно. Ф. Неволлин

41188. Оценка практического качества поверхностноактивных веществ. Хольцман, Кэлин (Evaluarea proprietăților practice ale agenților activi de suprafață. Holcman S., Călin C.), Standardizarea, 1957, 9, № 11, 528—535 (рум.).



Краткое описание наиболее распространенных методов, применяемых с целью определения физ.-хим. свойств (сила смачивания, вспенивание, моющие и эмульгирующие свойства, растворимость, устойчивость в жесткой воде и др.) и эффективности поверхностно-активных в-в, применяемых в различных отраслях пром-сти. Библ. 33 назв.

А. Марин  
41189. Теоретические основы применения поверхностно-активных веществ. Петрашку (Bazele teoretice ale utilizării substanțelor tensioactive. Petrascu S.), Standardizarea, 1957, 9, № 11, 536—543 (рум.)

Краткое изложение теоретич. основ современной концепции о поверхностно-активных явлениях (смачивание, пена, туман, эмульсии, суспензии, флотация, моющие свойства поверхностно-активных в-в) с приведением некоторых математич. ур-ний, выражающих связи между различными величинами в системах, в которых одна из фаз — жидкость. Библ. 12 назв.

А. Марин  
41190. Дезинфицирующее действие поверхностно-активных веществ без добавок. Здрале (Die Desinfektionswirkung kapillaraktiver Stoffe ohne Zusätze. Zdralek Bernhard), Seifen — Öle — Fette — Wachse, 1957, 83, 561—564 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Обсуждается бактерицидное действие различных мыл (из различных жирных к-т) и различных синтетич. поверхностно-активных в-в (сульфированные масла, алкилсульфаты, алкилсульфонаты, неионогенные и катионоактивные).

Ф. Неволлин  
41191. Электрометрическое определение воды в мылах и моющих средствах. Небе (Elektrometrische Wasser-Bestimmung in Seifen und Waschmitteln. Nebe E.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1957, 59, № 9, 755—757 (нем.)

Рекомендуется определять воду титрованием по методу Фишера с использованием потенциометра по изменению диэлектрич. постоянной и на основе измерения электропроводности.

Ф. Неволлин  
41192. Водорастворимые поверхностно-активные соединения под электронным микроскопом. III. Синтетические моющие вещества. Клинг, Маль (Wasserlösliche grenzflächenaktive Verbindungen unter dem Elektronen — Mikroskop. III: Synthetische Waschmittel. Kling W., Mahl H.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1957, 59, № 4, 214—216 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

С помощью электронного микроскопа исследована структура синтетич. моющих средств — анионоактивных первичных алкилсульфатов (I), алкилбензолсульфонатов (II) и неионогенных этиленоксидов (III). Установлено, что кристаллы I, выделенные из нейтр. р-ров, имеют форму пластинок, с хорошо выраженными слоями роста и толщиной, равной приблизительно длине двух молекулярных цепей I. При выделении из щел. р-ров I дают фибриллярные образования. Кристаллы II, полученные из нейтр. р-ров, имеют вид почти таких же пластинок. Технич. II дают при выделении из нейтр. р-ров аморфную массу. Технич. III при таких же методах выделения также дают бесструктурную массу. Установлено, что мыла имеют склонность образовывать фибриллярные структуры и давать типичные гели, эти свойства у синтетич. моющих средств выражены меньше. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 59328.

Ю. Ромаков

41193 К. Синтетические моющие средства. Неволлин Ф. В. М., Пищепромиздат, 1957, 144 стр., илл., 5 р. 30 к.

41194 П. Каталитическая изомеризация тунгового масла в присутствии йодистого алкила. Голдблатт

(Alkyl iodide catalyzed tung oil isomerization. Goldblatt Leo A.) [United States Secretary of Agriculture]. Пат. США 2744123, 1.50.56

Патентуется процесс изомеризации  $\alpha$ -олеостеаратов тунгового масла в  $\beta$ -олеостеараты, смешиванием обычного жидкого тунгового масла, содержащего 70—80%  $\alpha$ -олеостеарина с 0,005—0,02 вес. ч. йодистого алкила, содержащего 1—5 атомов G (предпочтительнее йодистого этила или йодистого пропила). Изомеризацию осуществляют при облучении смеси. Полученные  $\beta$ -олеостеарины выделяют и очищают известными методами выделения и очистки глицеридов. Пример. Тунговое масло, содержащее ~75%  $\alpha$ -олеостеаринов, смешивают с 0,01 вес. ч. указанных йодистых углеводородов. Смесь дают стоять в стеклянных сосудах частью при рассеянном солнечном свете, частью при искусств. освещении лаборатории. Наблюдают образование кристаллов и отверждение образцов, соответственно, с йодистым этилом через 2 и 5 дней, с йодистым пропилом через 2 и 5 дней, с йодистым бутилом через 3 и 9 дней, с йодистым изопропилом через 3 и 10 дней, в смеси без катализатора через 4 и 6 недель.

А. Вавилова  
41195 П. Реактор в виде колонны для непрерывной обработки жидкостей. Шварцкопф, Эгер (Reaktionskolonne für die kontinuierliche Behandlung von Flüssigkeiten. Schwartzkopf Fritz-Erich, Eger Hans) [Noblee und Thörl G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 955411, 3.01.57

При осуществлении гетерог. р-ций, идущих при участии несмешивающихся жидкостей, жидкости и твердого тела и т. д., приходится производить тщательное перемешивание реагентов. В частности, в процессе рафинации растительных и животных жиров приходится осуществлять такое смешение их с водн. р-рами щелочей. Для осуществления этой задачи предложена колонна непрерывного действия с одним вертикально расположенным на ее оси валом с большим кол-вом лопастей, перемешивающих реагирующую смесь в противоположные стороны. Кольцевые лопасти мешалки съемные, вводятся в колонну на продольных ребрах. В разрывах между лопастями по вертикальной оси расположены направляющие листы жести, могущие быть перфорированными или расположенными на некотором расстоянии от внутренней стенки колонны. Масло и щелочь вводятся через душ, расположенный в верхней части колонны, введение дополнительных реагентов может осуществляться через штуцеры, расположенные в различных точках по высоте колонны. Предусмотрен ввод порошкообразных и суспендированных твердых в-в, газов и жидкостей. Колонна снабжена рубашкой для обогрева или охлаждения и способна выдерживать избыточное давление.

В. Белобородов

41196 П. Процесс извлечения ценных продуктов из фузов или соапстока. Клейтон (Process for recovering valuable products from gums or soapstock. Clayton Benjamin). Пат. США 2758122, 7.08.56

Осадки, возникающие при хранении «сырых» масел или при гидратации их (фузы), а также осадки, получаемые в процессе щел. рафинации (соапсток), содержат фосфатиды, глюкозиды и другие ценные сложные органич. в-ва. Для выделения или использования их к осадку, напр. к соапстоку, добавляют воду и  $H_2SO_4$  до pH 3—7, полученную смесь нагревают под избыточным давлением при 177—315° от 10 мин. до 8 час. (меньшее время соответствует большей т-ре, и наоборот). В результате этого происходит почти полное расщепление фосфатидов. Получаются жировая фаза и водн. фаза, содержащая легко растворимые в ней в-ва. Смесь охлаждают, фазы разделяют и из водн. фазы извлекают растворенные в ней в-ва следующим образом. При

добавлении извести в осадок выпадает сульфат кальция, который удаляют, после чего катионы металлов и холин выводят путем контактирования с катионообменной смолой. Освобожденную от них воду фазу концентрируют и к ней добавляют метанол, вследствие чего выпадает осадок, в котором содержится инозит. Этот осадок обрабатывают избытком воды при повышенных давлении и т-ре. Воду фазу концентрируют и экстрагируют метанолом. Инозит при этом в р-р не переходит. Его соединяют с остатком от гидролиза. Из жировой фазы отдельно извлекают стерин и жирные к-ты.

**В. Белобородов**  
**41197 П. Способ производства модифицированного свиного жира.** Норрис, Маттил (Process of producing modified lard. Norris Frank A., Mattil Karl F.) [Swift & Co.]. Пат. США 2763555, 18.09.56

Для улучшения внешнего вида, повышения стойкости при хранении и изменения кристаллич. структуры свиного жира предложено нагревать его при 120—260° в течение 0,5—6 час. в присутствии инертного газа (напр.,  $N_2$ ) и небольшого кол-ва катализатора перестерификации, при повышенном давлении, проводя этот процесс в жидкой фазе. Получают жир устойчивого строения с дифракционной картиной, подобной гидрогенизированному хлопковому маслу и существенно отличающейся от обычного свиного жира. Напр., 2 кг парового свиного жира смешивают с 2 вес. %  $SnSO_4$  до получения однородной смеси и нагревают 5 час. в открытой колбе при 200° при постоянном перемешивании. Полученный продукт рафинируют, отбеливают и фильтруют. Обработанный жир имеет при 7,7° менее плотную консистенцию, меньший уд. вес и больше удерживает воздуха, чем необработанный. В качестве катализаторов применяют также  $SnCl_2$ ,  $Sn(OH)_2$ ,  $Bi(NO_3)_3$ ,  $TiCl_4$ , стеарат  $Al$ ,  $Mg(NO_3)_2$ ,  $PbO_2$  и др. в кол-вах 0,2—2% к весу свиного жира. **А. Емельянов**

**41198 П. Способ получения безводных низкомолекулярных жирных кислот из экстрактов, получаемых обработкой растворителями водных растворов жирных кислот.** Кутор (Verfahren zur Gewinnung wasserfreier, niedermolekularer Fettsäuren aus Extrakten, die durch Lösungsmittelextraktion wässriger Fettsäurelösungen erhalten wurden. Coutor Charles) [Lambiotte et Cie]. Пат. ФРГ 957122, 31.01.57

Экстракты (Э) с содержанием жирных к-т  $> 18\%$ , полученные из воды. р-ров с помощью р-рителей (напр., этилового или изопропилового эфиров, этилацетата, метилпропионата или метилтетрагидрофурана), не образующих с водой азеотропные смеси, перегоняют в дистилляционной колонке при т-ре, лежащей между т-рой кипения содержащего воду р-рителя и 100°. В остатке получают безводн. жирные к-ты. Пример. 100 кг исходного р-ра экстрагируют при 25° в противотоке 252 кг насыщ. водой эфира (I). Получают 69,3 кг насыщ. I воды (не содержащей к-т) и 281,3 кг Э (241,5 кг I; 25 кг  $CH_3COOH$  (II); 14,8 кг воды). Э непрерывно вводят в нижнюю секцию дистилляционной колонны, которую нагревают с таким расчетом, чтобы поддерживать 80° в месте, где происходит отделение слабо кислотной воды. Дистилляцию проводят с обратным холодильником и получают 245,1 кг насыщ. водой и практически нейтр. I. Одновременно в верхней секции колонны отделяют смесь 10,8 кг воды, 2,4 кг II и 1,4 кг I, которую добавляют к исходному р-ру. В конце дистилляции получают 22,6 кг безводн. II. **А. Емельянов**

**41199 П. Сплавление с щелочами галоидированных жирных кислот.** Уоллинг (Alkali fusion of halogenated fatty acids. Walling Cheves T.) [Lever Brothers Co.]. Пат. США 2760968, 28.08.56

Для получения насыщ. жирных к-т с меньшей величиной среднего мол. веса из жирных к-т более вы-

сокого мол. веса (с 12—24 атомами С, напр., пальмитиновая, стеариновая, олеиновая) в них вводят галоид (напр., хлор). Галоидзамещ. к-ты сплавляют затем с щелочью ( $NaOH$ ,  $KOH$  в кол-ве 2 молей на каждый атом галоида) при  $\geq 275^\circ$  и выделяют полученные насыщ. жирные к-ты, имеющие мол. цепь на 2—14 атомов С меньше, чем исходной к-ты. Пример: 2 моля пальмитиновой к-ты (90%-ный технич. продукт) хлорируют в стеклянном сосуде, снабженном мешалкой и термометром, газообразным  $Cl_2$  при размешивании. Р-цию форсируют светом от лампы-рефлектора (150 вт) на расстоянии  $\sim 254$  мм. Полученную смесь выдерживают при 110°, периодически охлаждая сосуд. Р-цию заканчивают примерно через 1 час, когда увеличение веса сосуда будет соответствовать расходу двух атомов  $Cl$  на каждую молекулу жирной к-ты. 1 моль хлорзамещ. пальмитиновой к-ты переносят в реактор из нержавеющей стали, снабженный мешалкой и термометром, добавляют 4,25 моля  $NaOH$  в виде 50%-ного водн. р-ра. Нагревают возможно быстрее при помешивании до 300° и держат при этой т-ре  $\sim 0,5$  час. Охлажд. слав выливают в воду, подкисляют и выделяют из него смесь к-т.

**А. Емельянов**  
**41200 П. Способ и исходные смеси для получения водонерастворимых эфиров жирных кислот, обладающих свойствами диспергаторов, в частности для хлебопечения** (Förfaringsätt och blandningar för framställning av vattenolösliga fettsyrastrar, särskilt skiljeemulsioner för bageriändamål) [H. Schou]. Шведск. пат. 155145, 10.07.56

Способ получения водн. дисперсий, в частности для хлебопечения, состоит в том, что неполные сложные эфиры жирных к-т с одной (или более) свободной ОН-группой, в частности неполные жирнокислые эфиры глицерина, напр. моноглицериды, диспергируют в воде в присутствии водорастворимых солей неполных сложных эфиров трехосновных жирных карбоновых к-т и одноатомных алифатич. спиртов с  $\geq 8$  (лучше 12—18) атомов С. Пример: к 640 г цетилового спирта при 150° медленно добавляют 400 г лимонной к-ты и нагревают 30 мин. при 140°; полученный дицетилицитрат с кислотным числом 112 превращают в мононатриевую соль (I); кипячением смеси 64 г моноглицерида стеариновой к-ты, содержащего по 25% ди- и триглицерида, 16 г I в 920 г воды получают дисперсию, желеобразную в теплом и вязкую в холодном состоянии. **К. Герцфельд**

**41201 П. Стабилизированный состав, содержащий моноэфир, и метод его приготовления** (Stabilized monoester compositions and method of making same) [Eastman Kodak Co.]. Англ. пат. 731177, 1.06.55

Устойчивые к окислению жиры для теста содержат 0,5—5% моноэфира, жирных к-т и многоатомных спиртов (глицерина, этиленгликоля, сорбита, пентозэритрита и др.) с добавкой 0,00005—0,02% аминоуксусной или фосфорной к-т или их солей. Смешение компонентов шортенинга проводят при т-ре  $\leq 120^\circ$ . **О. Сладкова**

**41202 П. Метод разделения технических смесей углеводородов экстрактивной кристаллизацией.** Банковский, Крафт (Verfahren zur Zerlegung technischer Kohlenwasserstoffmischungen durch extraktive Kristallisation. Bankowski Otto, Kraft Kurt) [VEB Leuna-Werke «Walter Ulbricht»]. Пат. ГДР 13143, 26.04.57

В технич. смесь углеводородов (У) вводят в несколько приемов частями (равными или неравными) твердую мочевины (I). После введения каждой части I и последующего размешивания отделяют образовавшийся продукт присоединения (II) фильтрацией или декантацией. Все выделенное кол-во II смешивают, промывают и разлагают общезвестными методами.



Р-р I отделяют от *n*-парафинов (III) и регенерируют. Перед вводом только первой части I в У добавляют ускоритель р-ции (напр., метанол, диоксан) в кол-ве  $\leq 5\%$  (обычно  $< 1\%$ ) от одновременно вводимой части I. Для получения более чистых III добавку I прекращают, когда в У остается еще 3—10% III. Метод дает III более высокой чистоты (чем, напр., при обработке У р-ром I), пригодные для произ-ва моющих средств. Пример: 1350 кг фракции парафинистой нефти с т. кип. 180—300° смешивают с 3 кг метанола и при интенсивном размешивании последовательно 3 раза вводят по 300 кг I. Через 10 мин. после каждой добавки I отделяют образовавшиеся II. Все кол-во II смешивают, промывают бензином с низкой т-рой кипения и разлагают водой. Выделенные III в кол-ве 284 кг имеют: т. кип. 193—305°,  $n_D^{20}$  1,4317,  $d_4^{20}$  0,7653, т. заст. +5° и содержание ароматич. компонентов-О.

Н. Гарденин

**41203 П. Способ отбеливания синтетических восковых кислот.** Циннерт (Verfahren zum Bleichen synthetischer Wachssäuren. Zinnert Friedrich) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormalig Meister Lucius & Brünig]. Пат. ФРГ 1001250, 27.06.57

Через расплавленные синтетич. восковые к-ты пропускают в течение 10—80 мин. пары водн.  $\text{HNO}_3$ . Пример: 50 г синтетич. темно-окрашенных восковых к-т (кислотное число (КЧ) 64,3; число омыления (ЧО) 76; т. пл./т. капл. 106/106,5°) расплавляют при 115—120° и в течение 30 мин. пропускают через них нагретые до 120° пары 0,5%-ной  $\text{HNO}_3$ , расходуя последнюю в кол-ве 300 мл. Обрабатывают 10 мин. парами воды для удаления  $\text{HNO}_3$  и получают светло-желтый продукт с КЧ 64,4, ЧО 80,7, т. пл./т. капл. 106/106°, 5.

А. Емельянов

**41204 П. Метод отбели восков, растительных масел и жиров.** Ширмер, Фойт, Хойер (Verfahren zum Bleichen von Wachsen, fetten Ölen und Fetten. Schirmer Robert, Voit Heinrich, Hoyer Hans) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormalig Meister Lucius und Brüning, Werk Lech-Chemie Gersthofen]. Пат. ФРГ 954903, 27.12.56

Процесс отбели разбивается на несколько стадий, каждая из которых проводится в обособленной группе оборудования, состоящей из смесителя, реактора и сепаратора (отстойника непрерывного действия, центрифуги и др.). Отбеливаемый продукт (П) и отбеливающий состав (С) (разбавленная водой хромовая смесь) проходит через каждый из реакторов в параллельном токе, причем как П, так и С могут, после прохода реактора, возвращаться частично или полностью в эту же группу. Прохождение П и С по группам системы может осуществляться самостоятельными путями и в любой последовательности. Метод отбелики позволяет для каждого частного случая подбирать схему процесса и его режим (т-ры С и П, конц-ия С, соотношение С к П в различных стадиях отбелики и давление в аппаратуре), обеспечивающие наилучшие условия для протекания основных р-ций (окисление смол и окислосмол, омыление сложных эфиров). При пропуске С по группам в противоток к П удается при сохранении нормальных скоростей течения р-ций целиком использовать активную часть состава.

Н. Гарденин

**41205 П. Восковые продукты.** Киндт, Киндт, Зигфрид (Wax product. Kindt Ernest T., Kindt David T., Siegfried William) [The Kindt-Collins Co.]. Пат. США 2730477, 10.01.56

Запатентованы относительно мягкие, но еще сохраняющие форму, заранее нарезанные куски воска ( $20^\circ < \text{т. пл.} < 204,4^\circ$ ) (I) толщиной 0,127—25,4 мм, которые покрываются (щеткой или распылителем) чувствительным к давлению клеем (II) и либо высу-

шиваются на воздухе при  $t \geq 20^\circ$ , либо покрываются тонкими листами материала типа бумаги или картона. В качестве I применяют смеси мелкокристаллич. углеводов с т. пл. 53,3—82,8° и фактором проникновения в 9—80; в качестве II — смеси (в вес. ч.): 1) сополимера поливинилхлорида и винилацетата 10, «Гикара» 10, метилэтилкетона 80 и 2) нитроцеллюлозы 35, трифенилфосфата 25, флексаила 45; ацетон в кол-ве, достаточном для растворения влаги.

Л. Андреев  
**41206 П. Дезинфицирующий препарат. Модель.** Биндлер (Keimtötendes Präparat. Model Ernst Bindler Jakob) [J. R. Geigy A.-G.]. Пат. ФРГ 946309, 26.07.56

Полигалогенированную *o*-монооксифенилмочевину или -тиомочевину, которая имеет  $\geq 1$  замещающего галоида и не имеет кислот, способствующих растворению в воде групп, вводят в мази и кремы, а также применяют в комбинации с моющими в-вами. Описаны следующие соединения (ф-ла, т. пл., миним. бактерицидная конц-ия, выраженная в  $10^{-6}$  молей): 2-ОН, 5-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>NHCONHC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-3'-Cl, 4'-Cl, 206—207°, 25; 2-ОН, 4-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>NHCONHC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-3'-Cl, 4'-Cl, 204—202°, 12,5; 2-ОН, 4-Br-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>NHCONHC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-3'-Cl, 4'-Cl, 198—199°, 25; 2-ОН, 5-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>NHCONHC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-2'-Cl, 3'-Cl, 4'-Cl, 204—205°, 25; 2-ОН, 4-Br, 5-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>NHCONHC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-3'-Cl, 4'-Cl, 204—202° с разл., 12,5; 2-ОН, 4-Cl, 5-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>NHCONHC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-3'-Cl (CF<sub>3</sub>), 4'-Cl, 174—175°, 6,2; 2-ОН, 4-Cl, 5-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>NHCONHC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-3'-Cl, 4'-Cl, 204—202°, 3,1; 2-ОН, 3-Cl, 5-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>NHCONHC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-2'-Cl, 3'-Cl, 4'-Cl, 214—215°, 12,5; 2-ОН, 3-Cl, 5-Cl, 6-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>NHCONHC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-3'-Cl (CF<sub>3</sub>), 4'-Cl, 198—199°, 6,2; 2-ОН, 3-Cl, 4-Cl, 5-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>NHCONHC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-3'-Cl, 4'-Cl, 210—211° с разл., 3,1; 2-ОН, 4-Cl, 5-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>NHCSNHC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-4'-Cl, 146—147° с разл., 12,5; 2-ОН, 3-Cl, 5-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>NHCSNHC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-3'-Cl, 4'-Cl, 159—160° с разл., 12,5. Смешивают 1 г N'-3,4-дихлорфенил-N'-2'-окси-4',5'-дихлорфенилмочевины с 99 г мыльной стружки, прибавляют немного спирта и отдушки и прессуют туалетное мыло для дезодорирования кожи. Хорошее действие получают также от смеси 3 г N'-3,4-дихлорфенил-N'-2'-окси-3',4',5'-трихлорфенилмочевины и 97 г мыльной стружки. Для дезинфекции белья и платя применяют 1%-ный водн. р-р 10 г последних двух соединений и 90 г неионогенного или анионоактивного синтетич. моющего средства.

О. Магидсон

**41207 П. Способ производства поверхностноактивных средств из аминов, замещенных циклическими углеводородными радикалами, и оксикарбиленовых соединений.** Марк (Procédé de fabrication d'un agent tensio-actif à partir d'amines substituées par des hydrocarbures cycliques et de composés oxycalo ylène. Mark Victor) [Universal Oil Products Co.]. Франц. пат. 1098074, 18.07.55; Teintex, 1956, 21, № 2, 159 (франц.)

Циклические амины общей ф-лы  $R_nR_p'ANHR_q$  (A — одно- или многоядерный ароматич., алкиленилароматич. или гидроароматич. радикал, R, R' и R'' — H-атомы или углеводородные радикалы с 1—20 атомами C, в сумме содержащие  $\geq 5$  атомов C,  $n=1$  или 2,  $p=1$  или 2 и  $q=1$ ) и алкиленовые соединения общей ф-лы  $X_s(C_mH_{2m}O)_yW_s$  (X — OH или галоид, W — H, алкил или ацил,  $x=0$  или 1,  $m=2-5$ ,  $y=1$ , когда  $s=0$ , и  $y=2-50$ , когда  $s=1$ ) конденсируют таким образом, чтобы соединение происходило между N-атомом аминогруппы и C-атомом группы  $(C_mH_{2m}O)_y$ .

Я. Кантор

**41208 П. Моющие смеси.** Пек (Detergent compositions. Peck Al G.) [Peck's Products Co.]. Пат. США 2758092, 7.08.56

Патентуется метод повышения устойчивости и объема пены (II) водн. р-ра детергента, содержащего алкиларилсульфонат в присутствии жировых загрязнений (З), заключающийся в добавлении к триэтаноламинной соли додецилбензолсульфоновой к-ты (I)

N-олеил-N-метилатаурата щел. металла (N-олеил-N-метилаурата Na (II)) в кол-ве ~ 10—50 вес.% (предпочтительнее ~ 15—30 вес.%) к весу I. Пример: готовят смесь из 90 вес. ч. I и 10 вес. ч. II. Водн. р-р, содержащий 0,12% смеси, испытывали на пенообразование: без 3 среднее кол-во П было 156 мл; после добавления 5 мл жирового 3 55 мл, в то время как из результатов пенообразования после добавления 3 к отдельным компонентам, подсчитано, что кол-во П смеси было бы 31 мл. Предложенная детергентная смесь эффективна в жесткой и мягкой воде для удаления 3 (особенно масляных или жировых) как с твердых (тарелки, полы), так и с мягких (ткани, кожа) поверхностей.

А. Вавилова

41209 П. Способ чистки (Procédé de nettoyage) [Soc. An. des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de Saint-Gobain, Chauny et Cirey]. Швейц. пат. 298678, 1.05.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 29, 6844 (нем.)]

В качестве средства для чистки и травления металлов применяют дихлоридрат цианамид в виде пасты, получаемой смешением его с  $\text{SiO}_2$  и водой.

Л. Фрейдкин

См. также: Влияние концентрации р-ра на кристаллы стеариновой к-ты 38802. Биохимич. аспекты пищевых свойств жиров 15851Бх. Аминокислотный состав жмыха арахиса 15888Бх. Исследование эф. масел эфиромасличных губоцветных 15300Бх. Влияние экологич. факторов на состав эфирных масел 15301Бх. Мыло и отдушка 40828. Стеарины и олеины в мыловаренной и косметической пром-сти 40833.

## УГЛЕВОДЫ И ИХ ПЕРЕРАБОТКА

Редактор М. С. Гарденин

41210. Развитие свеклосахарной промышленности СССР. Бенин Г. С., Сахарная пром-сть, 1957, № 10, 4—9

41211. Производительность свеклосахарных заводов и выработка сахара в СССР. Бенин Г. С., Сахарная пром-сть, 1957, № 11, 7—17

Обзор за 1914—1955 гг. М. Г. Чжен-сюн, Сахарная пром-сть, 1957, № 12, 59—63

Исторический обзор, современное состояние и основные задачи развития. М. Г. 41213. Новая теория образования кристаллов сахара. Датта (On a new theory of the formation of the cane sugar crystal. Datta Sachi Bhushan), Indian Sugar, 1957, 7, № 5, 327, 329, 331 (англ.)

Даны соображения, в том числе на основании анализа микрофотограмм кристаллов сахарозы, о структуре и образовании кристаллов сахарозы (КС). В частности, высказывается предположение, что КС представляет из себя конгломерат микрокристаллов аморфного сахара в полимеризованном состоянии, а кристаллизация сахара может рассматриваться как явление псевдодеполимеризации с обязательным введением центров кристаллизации в пересыщ. р-р. В стерильных р-рах, свободных от какой-либо адсорбционной поверхности, сахар не кристаллизуется и, следовательно, теория о самопроизвольном зарождении КС, по мнению автора, несостоятельна. Г. Бенин

41214. О работе на диффузионной батарее по методу 2 Кубанского сахарного завода. Добронравов Н. Ф., Герасимова А. М., Сахарная пром-сть, 1957, № 10, 22—24

Лабораторные опыты показали, что при работе на диффузионной батарее по методу 2-го Кубанского з-да (максим. т-ра 82°, средняя т-ра 78°, оборот 50 мин.)

качество диффузионного сока получается хуже, чем при работе по обычному методу (максим. т-ра 80°, средняя т-ра 65°, длительность оборота 50 мин.), хотя потери сахара в жоме ниже на 0,08% к весу свеклы. Однако излишек сахара, полученный за счет снижения его потерь на диффузии, при одинаковом эффекте очистки сока, может быть потерян, вследствие повышенного выхода мелассы. Ухудшение качества диффузионного сока характеризуется: снижением доброкачественности на 1,1 ед., увеличением содержания колл. в-в на 3,8%, пектиновых в-в на 8,2%, азотистых в-в на 8,3% и золы на 2,4%. Опыты не подтвердили целесообразности работы по указанному методу.

Г. Бенин

41215. Меласса Беловодского и Кантекого сахарных заводов за производственные периоды 1950/51—1952/53 гг. Аймухамедова М. Б., Коваленко З. П., Тр. Ин-та химии. АН КиргССР, 1957, вып. 8, 155—159

Даны физ.-хим. характеристики меласс, которые имели доброкачественность 60,8—66,6 ед., высокое содержание суммы хлоридов щел. металлов, сравнительно малое содержание органич. сахара и окислов щел.-зем. металлов, высокий коэф. насыщения (1,16—1,21) и относительно низкую кристаллизационную способность.

Г. Бенин

41216. Обработка свекловичного сока уменьшенным количеством извести и нонитами. Головин П. В., Шапошникова З. Б., Абрамова М. А., Герасименко А. А., Укр. хим. ж., 1957, 23, № 3, 397—399

Лабораторные опыты показали, что доброкачественность сока, очищ. 1,3% извести к весу сока, и сока 2-й сатурации, полученного в результате очистки известью в кол-ве 2,75% к весу сока после обработки их катионитом (КЖ-1) до pH 4,2 и анионитом (АН-2Ф) до pH 8,5, повышается от 1,8 до 2,5 ед.

Г. Бенин

41217. Очистка диффузионного сока на сахарных заводах Швеции. Абакшина Э. Н., Сахарная пром-сть, 1957, № 10, 72—75

Дается теоретич. обоснование и схема очистки диффузионного сока, предложенная для шведских з-дов Виклундом и отличающаяся тем, что для процесса предварительной прогрессивной дефекации используется перегазованный (щелочность 0,03 г  $\text{CaO}/100$  мл сока), нефильтрованный сок 1-й сатурации. Г. Бенин

41218. Влияние синтетических органических коагуляционных средств на скорость осаждения солей кальция и гли. I. Действие на кальциевые соли. Фидлер (Beeinflussung der Absatzgeschwindigkeit von Calciumsalzen und Tonen durch synthetische organische Flockungsmittel. I. Beeinflussung der Absatzgeschwindigkeit von Calciumsalzen. Fiedler H. J.), Z. Zuckerind., 1957, 7, № 11, 540—543 (англ.; франц.)

Исследовано действие различных синтетич. органич. коагулирующих в-в на скорость осаждения  $\text{CaO}$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  и др. Установлено, что свежевыделившаяся суспензия  $\text{CaCO}_3$  в сахарном р-ре осаждается слабее коагулянтот Separan 2610, слабее чем в водн. суспензии без сахара, особенно при ~ 20°. При повышении т-ры и увеличении кол-ва коагулянта коагуляция резко увеличивается. Полианионы HPAN и VAMA оказывают в сахарном соке уже при ~ 20° сильное коагулирующее действие на свежевыпавший  $\text{CaCO}_3$ .

Г. Таращанский

41219. Обесцвечивающие иониты. III. Оценка обесцвечивающих свойств. Штамберг, Филип (Odbarvovací ionexy. III. Přispěvek k hodnocení odbarvovacích vlastností. Stamberg Jiří, Filip Oldřich), Listy cukrovarn., 1957, 73, № 11, 243—248 (чешск.; рез. русск., нем.)



Описаны аппаратура, методика работы и результаты исследований по оценке статич. и динамич. методами обезвреживающих свойств, импортных и 2 отечественных ионитов. Установлено, что для лабор. оценки более удобным оказывается статич. метод, дающий относительную ошибку в результатах определения  $\pm 3,4\%$ . Наиболее эффективными из изученных ионитов оказался Asmit 224 (импортный). Из отечественных ионит 5 оказался равноценным Wofatit E; ионит 1 — по обезвреживающей способности превосходит Wofatit E. Сообщение II, см. РЖХим, 1958, 26705. Н. Баканов

**41220. О возможности использования версена для увеличения выхода сахара.** Гунду-Рао, Рамая (Possible use of versene in increasing sugar recovery. Gundu Rao S. N., Ramaiah N. A.), Sugar, 1957, 52, № 12, 46 (англ.); 70, 110 (исп.)

Растворы мелассы тростниковосахарных з-дов, подготовленные к поляризации (осаждение несахаров основным свинцовым уксусом), дополнительно обрабатывали версеном (этилендиаминотетрауксусной к-той) (В). Выяснилось, что доброкачественной мелассы в результате обработки В увеличивается в среднем на 10,5 ед. Рекомендуются для увеличения выхода сахара добавлять В в вакуум-аппарат. При этом связанные с сахарозой неорганич. соединения будут давать комплексное соединение с В, а высвободившиеся молекулы сахарозы могут быть получены в кристаллич. виде. Г. Бенин

**41221. О микроаналитическом определении сахаров с помощью раствора Люффа.** Тейфель, Ивайский, Лирман (Zur mikroanalytischen Bestimmung von Sacchariden mittels der Luffschens Lösung. Taufel K., Iwainsky H., Liermann M.), Nahrung, 1957, 1, № 2, 126—134 (нем.; рез. англ., франц., русск.)

С учетом известных недостатков метода Люффа — Шорля и основанного на последнем полумикрометода определения сахаров по Ван-де-Камеру (Chem. Weekbl., 1942, 39, 585) разработана колориметрич. модификация, позволяющая определять кол-ва сахаров порядка 0,5—1,5 мг. Точно 5 мл водн. испытуемого р-ра, содержащего от 0,4 до 2,1 мг углевода смешивают точно с 1 мл р-ра Люффа в пробирке с притертой стеклянной пробкой; пробирку нагревают 10 мин. в кипящей водяной бане и затем быстро охлаждают водой. Образовавшуюся закись меди отделяют центрифугированием. К 3 мл отделившегося чистого, прозрачного р-ра добавляют 2 мл 5%-ного р-ра аммиака. Определяют величину экстинкции на ступенчатом фотометре Пульфриха с фильтром S61 или на спектрометре при длине волны 615 мμ. Аналогично проводят холостой опыт на реактивы и искомую конц-ию сахара находят по калибровочной кривой. Приведены калибровочные кривые для арабинозы, ксилозы, галактозы, глюкозы, фруктозы, инвертного сахара, мальтозы, лактозы для фотометрич. и спектрофотометрич. способов. Указывается, что возможные отклонения результатов определения находятся в пределах  $\pm 6,7\%$ . Описано применение разработанного метода для колич. определения сахаров, предварительно разделенных с помощью хроматографии на бумаге. Хроматограммы разрезают на части в соответствии с результатами проявления, и каждую часть разрезают на маленькие полоски, которые заливают 10 мл воды и нагревают 1 час на водяной бане при 40°; полученные р-ры непосредственно или после инверсии (напр., в случае сахарозы) применяются для определения сахаров указанным методом. Показано, что точность определения также лежит в пределах  $\pm 7\%$ . Обсуждаются преимущества и недостатки предлагаемого метода. В. Гржииво

**41222. Колориметрическое определение сапонина в свекловичном сахаре.** Босерман, Ханзае (Colorimetric determination of saponin as found in beet sugars. Bauserman Howard M., Hanzas Peter C.), J. Agric. and Food Chem., 1957, 5, № 10, 773—776 (англ.)

100 г сахара растворяют в 200 мл воды, подкисленной HCl до pH 1,0. Хлопьевидный осадок отфильтровывают через пористый стеклянный фильтр, промывают подкисленной водой (pH 2,0) до полного удаления следов сахара; фильтр с осадком высушивают 1 час при 105°. Осадок на фильтре обрабатывают 5 мл бензола для удаления жиров (фильтрат удаляют), а затем горячим метанолом с расчетом получить 5 мл фильтрата. Полученный фильтрат используют для колориметрич. определения сапонина, дающего с 1-нафтолом в присутствии  $H_2SO_4$  цветную р-цию. Коэф. светопоглощения определяют с помощью спектрофотокориметра при длине волны 575 мμ. Предварительно должны быть составлены тарировочные кривые по р-рам чистого сапонина. В отдельных образцах на 100 г белого свекловичного сахара найдено 0,02—0,32 мг сапонина. Г. Бенин

**41223. Физико-химическое исследование очистки свекловичного сока.** IV. Определение электрокинетического потенциала  $\zeta$  частиц  $CaCO_3$ , полученных сатурацией сахарно-известковых растворов углекислым газом. Вашатко, Кон (Fyzikálno-chemické štúdium epurácie repnej šťavy. IV. Stanovenie elektrokinetického potenciálu  $\zeta$  častíc  $CaCO_3$ , vytvorených saturáciou cukrovapenných roztokov kyslíčným uhľičitým. Vašátko J., Kohn R.), Chem. zvesti, 1956, 10, № 7, 405—415; Listy cukrovarn., 1957, 73, № 4, 91—95 (словацк.; рез. русск., нем.)

Описана эксперим. часть и результаты исследования электрокинетич. потенциала  $\zeta$  (при 20°) частиц  $CaCO_3$  в отсатурированных сахарно-известковых р-рах, определяемого электроосмотич. методом. Измерения производились в соках, сильно недосатурированных, отсатурированных нормально и пересатурированных (до степени насыщения р-ра  $Ca(HCO_3)_2$ ). В таблице и на диаграмме приведены цифровые значения  $\zeta$ , из которых видно, что в щел. областях р-ров сахара  $\zeta$  всегда положительн. В р-рах, содержащих  $Ca(OH)_2$ ,  $\zeta$  достигает максимума в +18,6 мв при 0,002—0,003 н.  $Ca(OH)_2$ . В р-рах, содержащих  $Ca(HCO_3)_2$  до насыщения, максимум  $\zeta$  = +20 мв. Сообщение III см. РЖХим, 1958, 19480. Н. Баканов

**41224. Новый тростниковосахарный завод в Таиланде.** Чжэнь (The new sugar mill in Thailand's Choburi. Chen James C. P.), Sugar J., 1957, 20, № 5, 8—10, 12, 13, 38 (англ.)

Описана технологич. схема и оборудование нового з-да производительностью 1000 т тростника в сутки. Стоимость з-да 6 млн. долларов. Г. Бенин

**41225. Новые усовершенствования в производстве сахара на Кубе.** Гонсалес-Манс (New developments in Cuban fabrication. Gonzalez Maiz Julio C.), Sugar, 1957, 52, № 12, 36—37 (англ.); 68—70 (исп.)

Обзор усовершенствований на з-дах Кубы — установка дополнительных ножей для измельчения тростника, автоматизация процесса очистки сока, применение электро-магнитных аппаратов для уменьшения накипи в тепловой аппаратуре, установка вибрационных сит, охлаждение утфеля 2-го продукта до 10°, установка центрифуг 1440 об/мин. и др. Г. Бенин

**41226. Преимущества и недостатки различных продуктовых схем.** Танеджа (Boiling schemes — advantages and disadvantages. Taneja J. D.), Indian Sugar, 1957, 7, № 7, 457, 459—460 (англ.)

Рассмотрено применение 2-, 3- и 4-продуктовых схем парки уфелей на тростниковосахарных з-дах Индии. Подчеркивается, что в зависимости от доброкачественности сиропа должна быть выбрана схема работы, обеспечивающая высокое качество сахара при миним. потерях сахара в мелассе, высокой производительности з-да и экономном расходе пара. Лучшей схемой может считаться 3-продуктовая, в частных случаях можно применить и 4-продуктовую схему. В связи с улучшающимся качеством сахарного тростника 2-продуктовая схема постепенно должна быть оставлена. Указано на возможность работы на 3½ продукта и по 3-продуктовой схеме, но с охлаждением уфелей 1-го и 2-го продуктов (вместо 4-продуктовой схемы).

Г. Бенин  
41227. О работе вакуум-аппаратов. Чандер (Thoughts on vacuum pan station. Chander G. Rama), Indian Sugar, 1957, 7, № 6, 389—392 (англ.).

Для увеличения выпуска сахара многие тростниковосахарные з-ды Индии увеличивают свою производительность с 400—500 т до 800—1000 т тростника в сутки. Наиболее узкими местами в з-де при расширении являются станции выпаривания, уваривания и центрифугирования. Даются нормативы для правильного расчета производительности станции уваривания вакуум-аппаратов, паропроводов, конденсаторов и вакуум-насосов.

Г. Бенин  
41228. Получение воска из дефекационной грязи тростниковосахарных заводов США. Поминский, Спадаро, Вике (Extraction of wax from U. S. sugar cane mud. Pominski Joseph, Spadaro J. J., Vix H. L. E.), Sugar J., 1957, 20, № 2, 17, 38 (англ.).

Для получения воска (В) США импортируют сырой воск (СВ), полученный из дефекационной грязи тростниковосахарных з-дов Кубы, и рафинируют СВ на з-де в Южной Луизиане. Содержание СВ в грязи достигает 12—14% к весу сухой грязи, в то время как в грязи з-дов США содержится ~ 7%, что препятствовало использованию этой грязи для выработки В. Описана схема получения СВ и результаты опытов по извлечению В из дефекационной грязи с применением в качестве р-рителя гексана и фильтрационно-экстракционной установки, разработанной для жировой пром-сти. В лабор. условиях выход В достигал 83—85%.

Г. Бенин  
41229. Тройная схема наращивания кристаллов при производстве сахара-сырца для целей последующей рафинировки. Лопес-Карсолио (The triple seed system in the production of raw sugar for refining purposes. Lopez Carsolio Luis), Sugar J., 1957, 19, № 8, 29—30 (англ.).  
См. РЖХим, 1957, 73117.

Г. Б.  
41230. Аффинация желтого сахара неразогретой зеленой патокой. Кот Ю. Д., Сахарная пром-сть, 1957, № 10, 57—60

Лабораторными и заводскими опытами был установлен наиболее благоприятный режим процесса аффинации желтого сахара 2-го продукта, отличающийся от обычного (неразб. зеленая патока при 90°) тем, что зеленую патоку разбавляют до 73% сухих в-в и т-ра ее доводится до 44°. При этих условиях цветность желтого сахара снижается с 36 до 6,9 ед., а кол-во растворенных кристаллов не превышает 4,9%.

Г. Бенин  
41231. Приготовление сахарного сиропа с точной концентрацией. Хит (Precise-density liquid sugar. Heath W. D.), Food Engng, 1956, 28, № 9, 62, 63, 208 (англ.).

Описан автоматич. агрегат для изготовления 66,5 и 75,5%-ного сиропа из влажного рафинированного сахарного песка производительностью 5680—22 700 л

в 1 час. Агрегат состоит из 3 последовательно соединенных резервуаров. В 1-м сахарный песок частично растворяют до 77% сухих в-в, во 2-м окончательно растворяют до конц-ии 75,5%, в 3-м разбавляют водой до 66,5%. Растворение ведут при нагревании паром до 80° (в 1-м резервуаре барбатированием). Установлены приборы для измерения и регулирования т-ры, уровня, скорости течения жидкости, плотности сиропа. Измерители плотности сиропа поплавкового типа заключены в камеры, через которые непрерывно циркулирует сироп из каждого резервуара, задерживаясь для измерения, наполнения и опораживания камеры на 40 сек. для сиропа 2-го резервуара, и на 20 сек. для сиропа 3-го резервуара. Конц-ия готового сиропа отклоняется от заданной только на 0,2%. А. Копонов

41232. Успехи с использованием промывных и разделительных центрифуг в качестве пламоотделителей в крахмальной промышленности, перерабатывающей картофель и корнеплоды. Хедер (Fortsschritte im Einsatz der Rinnenschleuder und der Trennschleuder als Schlammschleuder in der Kartoffel- und Wurzelstärkeindustrie. Heder Erhard), Stärke, 1957, 9, № 9, 165—167 (нем.; рез. англ.).

Описана новая усовершенствованная конструкция промывной центрифуги (Ц), отличающаяся тем, что в осушающую зону введены промывные дюзы для чистой воды. Испытания Ц показали, что наилучшие результаты получаются при постоянной плотности обрабатываемого крахмального молока 7° Bé. Подача в дюзы чистой воды должна обеспечить влажность выходящего крахмала в 52%. На з-де, выпускающем 1500 кг товарного крахмала в час, расход воды для дюз составляет 4500 л/час. Наилучшая степень отделения мельчайших частиц мезги на двух последовательно соединенных промывных Ц достигается тогда, когда сточные воды с первой из них имеют плотность 1,5° Bé, а со второй ~ 0,8° Bé. Регулировка этих величин возможна с помощью изменения числа оборотов барабанов машины или изменения подачи чистой воды в дюзы. Для улавливания крахмала из шлам-ного стока промывных Ц были с успехом использованы обычные молочковые треншлейдеры, сгущающие шлам до 52° Bé. Последний, после ситования на мелком сите и отделения мезги возвращался на сито перед 2-й промывной Ц. Такая схема производства значительно облегчала работу ситовых станций и улучшала качество продукции.

Н. Баканов  
41233. Автоматическое управление мерниками диффузионного сока. Карпухин Д., Пром. Киргизия, 1957, № 2-3, 25—30

Автоматическое устройство, внедренное на Новотроицком з-де, дает возможность открывать и закрывать спускные и наборные клапаны мерников диффузионного сока в полном соответствии с работой диффузионной станции. С откачкой очередного мерника автоматически дается порция известкового молока на дефекацию. Описаны 2 схемы: электрич. с магнитными пускателями МП-221, электромагнитами переменного тока КМТ-103, сигнальными электрич. лампами и гидравлич. с золотниковыми коробками и гидравлич. сервомоторами. Применение автоматич. устройства высвободило 6 рабочих и улучшило ведение технологич. процесса.

Г. Бенин  
41234. Применение фильтра «иммедиум» в процессе Веркена. Бернадак (Emploi du filtre Immedium dans le procédé Werquin. Bernadac R.), Inds aliment. et agric., 1957, 74, № 9-10, 629—636 (франц.).  
Изложены результаты применения фильтра «иммедиум» (гравийный фильтр) в процессе Веркена (установившего оптимальную точку дефекации — 1,42 г СаО в 1 л). Гравиметрич. состав песка-гравия, загружаемого в фильтр «иммедиум», следующий (сни-



зу вверх): зерен размером  $> 42$  мм 7,26%,  $> 35$  мм 5,25%,  $> 21$  мм 47,45%,  $> 15$  мм 20,4%,  $< 15$  мм 19,64%. Оборот фильтра 180 мин., против 45–90 мин. оборота фильтр-пресса; в последнем длительность цикла зависела от способа дефекации и качества свеклы; для фильтра «иммедиум» длительность цикла от этих факторов не зависела. Обессахаривание при промывке фильтра «иммедиум» по времени, кол-ву промоя и содержанию в нем сахара не отличалось от таковых на фильтр-прессе. Опыты подтвердили теорию Веркена, что при дефекации сока до 4,2 г СаО на 1 л (точка Веркена), фильтрации и последующей даче СаО до 8 г/л и только одной сатурации с фильтрацией на фильтре «иммедиум» сок получается хорошо очищенным. При этом уменьшение расхода известкового камня и более дешевый фильтрационный материал (песок) дают значительный экономич. эффект.

Г. Таращанский

**41235. Проектирование вакуум-аппарата с учетом особенностей его работы.** Хамилл (Vacuum rap design in relation to performance. Hamill J.), Sugar News, 1957, 33, № 7, 325–328 (англ.)

При оценке вакуум-аппаратов (ВА) для варки утфеля на сахарных з-дах оперируют показателями: скорость выпаривания, продолжительность варки утфеля, коэф. теплопередачи поверхности нагрева. Для проектирования новых ВА или для сравнения работы существующих ВА различных систем этого недостаточно. Предлагаются показатели, более полно характеризующие ВА: т-ра греющего пара, распределение его в паровой камере и тип устройства для отвода конденсационной воды и некоонденсирующихся газов, т-ра и вакуум в надсоковом пространстве; высота столба утфельной массы над верхней трубной решеткой поверхности нагрева; степень покрытия сиропом поверхности нагрева в начальный период варки; система питания и качество сиропа.

Г. Бенин

**41236. Накипь в аммиачном патрубке выпарного аппарата.** Кригер, Вавринек (Erdekes lerakódás a bepárlók ammóniákvezetékében. Krieger Ödön, Vavrincz Gábor), Cukoripar, 1957, 10, № 4-6, 78 (венг.; рез. русск., нем.)

На сахарном з-де в аммиачном патрубке выпарного аппарата забившая трубу накипь состояла, в основном, из 20% карбамината аммония и 80% бикарбоната аммония и содержала примесь окиси железа и карбоната триметиламмония.

А. Кононов

**41237. Осаждение кристаллической амилозы из водных растворов крахмала органическими растворителями.** Зейдеман, Шлипе (Beitrag zum Erscheinungsbild der kristallinen Amylose-Abscheidungen aus wäßrigen Stärkelösungen durch organische Lösungsmittel. Seidemann J., Schliepe W.), Ernährungsforschung, 1957, 2, № 4, 657–661 (нем.)

Описаны методика работы и результаты исследований по получению кристаллич. амилозы методом осаждения и р-рителями. В качестве последних были использованы *n*-бутанол, циклогексанол, изоамиловый спирт, фенол, тимол, анилин и хлоралгидрат. В большинстве случаев из 1%-ного горячего р-ра клейстера картофельного крахмала после прибавления р-рителей кристаллы амилозы выпадали при  $\sim 50^\circ$  (кроме циклогексанола). Отцентрифугированные и промытые осадки кристаллов исследовались под микроскопом при увеличении в 160–800 раз. Для каждого из р-рителей и условий осаждения были установлены характерные типы группировок игольчатых кристаллов амилозы, показанные на микрофотографиях.

Н. Баканов

**41238. Производство сахара из крахмала.** (How continuous-batch process converts starch to sugar.), Food Engng, 1957, 29, № 2, 104–107 (англ.)

Дана технологич. схема и краткое описание отдельных этапов произ-ва патоки и кристаллич. глюкозы из кукурузного крахмала наиболее часто применяемая на з-дах США.

Г. Бенин

**41239. О яблочном крахмале. Изучение применения ябл. XV.** Асо, Мацута, Иванума, Гото (Aso Kiyoshi, Matsuda Kazuo, Iwanuma Shunichi, Goto Kunio), Хакко когаку дзасси, J. Ferment. Technol., 1957, 35, № 1, 37–41, 4 (японск.; рез. англ.)

Крахмал выделен из шести разновидностей японских ябл. Наблюдаемые под микроскопом зерна имеют круглую форму, в некоторых случаях эллиптическую, или овальную, размером 3–28  $\mu$  в диаметре. Содержание амилозы (I) и амилопектина (II) определено по Мак-Криди, причем содержание I не отличается резко (20–30%) в отдельных сортах ябл. Содержащиеся в крахмале сорта «Американская летняя груша» I и II подвергнуты фракционированию по методу Скоча, с определением конечных групп окислением периодатом, причем найдена средняя длина цепей: 456 для I и 25 для II. Результаты исследования показывают, что яблочный крахмал весьма близок к зерновому как по форме зерен, так и по хим. свойствам. Сообщение XIV см. РЖХим, 1957, 10325. Н. Эвергетова

**41240. Пектин из кожуры грейпфрутов и оболочек долек плода.** Часть II. У Сы-минь, Линь Юн-цзи (Wu S. M., Lin Y. C.), Сямэнь дасюэ сюэбао, Цзыжанькэсюэбао, Acta scient. natur. Univ. amoensis, 1957, № 1, 131–137 (кит.; рез. англ.)

Проведены опыты извлечения пектина (II) из кожуры грейпфрутов и оболочек долек плода р-рами разных к-т при  $90^\circ$  и рН 2 в течение разных промежутков времени. Выход II из кожуры белых грейпфрутов, розовых грейпфрутов и оболочек долек составил соответственно 31,1; 23,4; 34,1%. Прочность желе в градусах равнялась 400, 350 и 450. Для кожуры грейпфрутов требовались 2 последующих экстрагирования, для оболочек долек — одно. Лучшие результаты экстрагирования дала винная к-та, затем лимонная и сернистая. Соляная к-та дала более низкие выходы и качество II. Для производственного изготовления II следует предпочитать сернистую к-ту ввиду ее дешевизны и лучшего качества получаемого II.

А. Кононов

**41241 П. Обработка сахарных растворов активированным углем и его регенерация.** Забор (Activated carbon treatment of sugar liquors and regeneration. Zabor John William) [Pittsburgh Coke & Chemical Co.], Pat. США 2763580, 18.09.56

Процесс очистки и обесцвечивания сахарных р-ров, в частности гидролизата кукурузного крахмала, отличается тем, что сахарный р-р, содержащий  $\geq 10\%$  сухих в-в, при  $52^\circ$  пропускают через слой гранулированного активированного угля (АУ), частицы которого проходят через сито в 4 меш и задерживаются на сите в 60 меш. АУ приготавливают нагреванием нефтяного кокса при  $815\text{--}1093^\circ$  в дымовых газах, содержащих пар, или нагреванием угля в окислительной атмосфере при  $< 315^\circ$ , затем для удаления летучих в-в, АУ нагревают до  $482\text{--}548^\circ$  и, наконец, окончательную активацию производят в атмосфере, в основном состоящей из пара при  $815\text{--}1093^\circ$ . Регенерацию отработанного АУ осуществляют при нагревании в окислительной атмосфере при  $482\text{--}1093^\circ$ . Предусматривается также вариант получения АУ путем окончательной активации его только в атмосфере пара или в атмосфере дымовых газов и пара.

Г. Бенин

**41242 П. Способ и устройство для сушки кускового сахара током высокой частоты.** Бреммер (Verfahren und Einrichtung zum Trocknen von Zucker in Körper-

form mittels Hochfrequenz. Bremer Rudolf Carl). Швейц. пат. 313365, 31.05.56

Сахар (С) в форме плит или кусков сушат действием ВЧ-тока; находящаяся в С влага доводится до кипения и образующийся пар уносится током обдувающего С воздуха, нагретого до т-ры, при которой выделившийся пар не конденсируется. Кол-во воздуха должно соответствовать выделению пара. В зоне охлаждения для уравнивания т-ры внутри и на поверхности С т-ру воздуха снижают. Устройство для сушки состоит из туннеля, имеющего 2 зоны — сушильную и охлаждения; каждая зона разделена на несколько независимых друг от друга камер, через которые С проходит на ленточном транспортере, изготовленного из диэлектрич. материала (напр., нейлоновой пряжи), не изменяющегося при нагревании и не влияющего на вкус и запах С. Каждая камера зоны высушивания снабжена отдельным генератором тока и агрегатом для кондиционирования воздуха. Зона охлаждения имеет самостоятельное оборудование для регулирования кол-ва и т-ры воздуха. Электроды должны свободно пропускать воздух, для чего в них устроены отверстия, занимающие 50% площади электродов; расстояние между электродами и С можно регулировать; нижние электроды служат основанием по которому скользит транспортная лента; между генератором тока и электродами включено устройство для регулирования энергии. Режим сушки: в 1-ой камере С подвергается воздействию тока такой мощности, чтобы влагу довести до кипения за 5 сек., но С не нагреть до такой т-ры. В других камерах этой зоны ток уменьшают так, чтобы поддерживать интенсивное испарение влаги.

Г. Таращанский

41243 П. Процесс получения крахмала, включающий флотацию и центробежное сепарирование. Вильямс (Starch manufacturing process involving flotation and centrifugal separation. Williams Edgar H.). [Corn Products Refining Co.]. Пат. США 2773784, 11.12.56

Патентуется улучшение процесса получения крахмала (К) из зернового сырья. Сырое мельничное крахмальное молоко, состоящее из водн. суспензии К и глютена (Г) и содержащее растворимые в-ва, подвергается разделению на двух станциях. Сначала мельничное молоко плотностью 12—19° Ве при ~16° непрерывно обрабатывают на 1—4-ступенчатом флотационном аппарате, где удаляется основная часть Г. Фракция К из этого аппарата с малым содержанием Г в виде молока плотностью 10—12° Ве и при ~16° непрерывно разделяют на центробежном сепараторе (с циркуляцией части К и воды), где в верхнем сходе отделяется Г, а в нижнем — чистый К. К подвергают противоточной промывке на 3 вакуум-фильтрах до содержания 0,3% нерастворимого белка (по сухому в-ву). Сточные воды после обезвоживания Г и промывки К используются для замочки зерна, в мельнично-ситовом отделении и для флотационной установки. Даны 2 варианта технологич. схем получения К и 2 схемы работы 4-ступенчатого противоточного флотационного аппарата.

Н. Баканов

41244 П. Метод осветления неочищенных растворов альгинатов. Саддингтон, Талли (Method of clarifying crude solutions of alginates. Saddington Arthur W., Tully Geoffrey R.). Пат. США 2742423, 17.04.56

Для очистки щел. отвара морских водорослей от суспендированной в нем целлюлозы (Ц) при произ-ве альгинатов применяют последовательно флотацию, осаждение и фильтрование, чем достигают значительного ускорения фильтрования, так как первые 2 операции удаляют до 90% содержащейся в р-ре Ц. Осветление альгиновых р-ров проводят при максим. высокой

т-ре (79,4°), которая, понижая вязкость и задерживая бактериальные процессы, еще не вызывает за время осветления деполимеризации альгиновых соединений. Измельченную водоросль вываривают и мацерируют с карбонатом натрия. Отвар разбавляют в смесителе. Дают осесть песку и фрагментам ракушек при медленном движении жидкости в резервуаре в течение 1 часа. Затем р-р альгината с взвешенной Ц, имеющий рН 9—10,5 и вязкость 15—18 *спуаз* (допустимые колебания 11—22 *спуаз*), подвергают флотации воздухом, удаляя 35—65% Ц. В непрерывно действующем отстойнике осаждают и удаляют еще 25—40% Ц. Оставшиеся 10—25% Ц удаляют фильтрованием с применением вспомогательного фильтровального материала. Отделенную флотацией и осаждением Ц разбавляют водой, иногда с карбонатом натрия. Жидкость, имеющую вязкость 3—12 *спуаз*, вторично осветляют флотацией и осаждают для более полного извлечения альгината и используют для разбавления в смесителе основного отвара водоросли, поступающего в произ-во. Поддерживают рН осветляемого р-ра ≥ 9, что способствует переходу в р-р дополнительных кол-ва альгиновых соединений, связанных с целлюлозой. Даны графики зависимости скорости фильтрования от конц-ии взвешенной Ц при постоянной вязкости фильтрата и схема поточного произ-ва.

А. Кононов

См. также: Восстановление углеводов 39737. Способ предотвращения деполимеризации углеводов и их производных 41631. Свойства окисленных периодатным методом полисахаридов 42176. Хроматографич. определение термически поврежденного картофельного крахмала 15915Бх. Строение декстрина пшеничного крахмала 42178. Крахмал: производные, побочные продукты 40677. Строение декстрина из кукурузного крахмала 42181. Характеристика декстринов при помощи оптич. вращения их медноаммиачных комплексов 42183. Способ регенерации активированного угля и кремневого ангидрида из отходов сахарного произ-ва 40264. Питательная вода для паровых котлов сахарных з-дов 40069

## БРОДИЛЬНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Редакторы А. М. Емельянов, Г. А. Новоселова

41245. Мероприятия по дальнейшему улучшению качества хлебопекарных дрожжей, вырабатываемых на спиртовых заводах. Беренштейн А. Ф., Спирт. пром-сть, 1957, № 5, 11—12

41246. Накопление водорастворимого азота в заторах дрожжей в зависимости от количества добавленного в них ферментного препарата из плесневого гриба *Aspergillus oryzae*. Тульский М. С., Хлебопек. и кондитерск. пром-сть, 1957, № 9, 9—11

Установлено, что добавление (0,003—0,01% от веса затора) ферментного препарата из плесневого гриба *Aspergillus oryzae* при закисании затора повышает содержание общего и не осаждаемого трихлоруксусной к-той азота и улучшает питательную ценность затора для жидких хлебопекарных дрожжей.

Г. Новоселова

41247. Прессованные пекарские дрожжи и сопутствующие им гнилостные бактерии. Мишук Е. М., Хлебопек. и кондитерск. пром-сть, 1957, № 12, 20—25  
Исследовано влияние 12 видов гнилостных бактерий (ГБ) на чистые культуры производственных дрожжей (Д) *Sacharomyces cerevisiae* (раса Томская 7). На подсушенную пластинку питательной среды (2%-ный сахарный мясонецитонный агар) засевали га-



зоном эмульсию суточной или двухсуточной культуры Д и затем вносили стандартную петлю суточной бульонной культуры ГБ. В центр выросшей полоски суточной культуры Д высевали, кроме того, петлю суточной бульонной культуры этой же ГБ. Визуальным и бактериоскопич. анализом установлено, что Д в совместных культурах угнетаются и большая часть их погибает. Подробно описаны (с фотоснимками) типы роста Б. Вредное действие активных ГБ (напр., *B. proteus vulgaris*, *Ps. fluorescens* и др.) на прессованные Д при хранении проявляется в размягчении и растекании вследствие разрушения клеточных структур и отмирания клеток. В меньшей мере ГБ снижают подъемную силу и бродильную энергию прессованных Д.

А. Емельянов

**41248. Способ гидравлического транспортирования зерна на Мичуринском спиртзаводе ВНИИСа. Полевой Л. А., Жигалин Т. М., Бюл. научно-техн. информ. Всес. н.-и. ин-т спирт. и ликеро-водочн. пром-сти, 1957, № 3, 21—24**

Описан гидравлич. способ подачи солодового зерна из очистительного отделения сырьевого цеха на произ-во в мочильные чаны солодовни. Очищ. и взвешенное зерно поступает из бункера в смеситель, где смешивается с водой и подается на центробежный насос 3" и перекачивается по трубопроводу 3" в мочильные чаны солодовни. Обработанная вода из чанов возвращается в смеситель и многократно используется для транспортирования зерна. Установка подает зерно на высоту 8 м и на расстояние до 30 м. Производительность 6 т зерна в час. Потребная мощность 0,5 квт/час на 1 т зерна.

Г. Новоселова

**41249. Влияние азотистых веществ и сахаров на точность определения крахмала поляриметрическим методом. Коновалов С. А., Бюл. научно-техн. информ. Всес. н.-и. ин-т спирт. и ликеро-водочн. пром-сти, 1957, № 3, 37—42**

Анализами сырья спиртового произ-ва установлено, что даже в одной и той же культуре зерна в зависимости от его дефектности и зрелости варьирует соотношение между кол-вами азота и простых и сложных углеводов. Эти изменения хим. состава зерна влияют на оптич. активность р-ра и на показания поляриметра при определении содержания крахмала. Необходимо уточнение методов определения содержания сбраживаемых углеводов в зерне повышенной степени дефектности.

Г. Новоселова

**41250. Из опыта работы цеха выращивания плесневых грибов Мичуринского спиртового завода. Смирнова А. П., Желтикова Н. С., Бюл. научно-техн. информ. Всес. н.-и. ин-т спирт. и ликеро-водочн. пром-сти, 1957, № 3, 18—21**

Установлено, что без перемешивания и аэрации в период созревания глубинной культуры гриба *A. niger* активность амилалитич. ферментов возрастает с такой же интенсивностью, как и при перемешивании и аэрации. Рекомендуется в целях экономии электроэнергии снижение или прекращение аэрации при созревании. Для сокращения длительности выращивания (за 8 час. до посева конидий в генератор) аппарат чистой культуры с конидиями заливают водой и встряхивают через каждые 10—15 мин. (остальные операции выполняют, как обычно).

Г. Новоселова

**41251. Внедрение непрерывной схемы разваривания крахмалистого сырья на Майкопском спиртовом заводе. Петков А. В., Спирт. пром-сть, 1957, № 6, 41—43**

Описаны схема включения варочного аппарата и держивателей на Майкопском спиртовом з-де и конструкция смесителя, а также технологич. режим разваривания кукурузы и результаты испытаний системы.

Г. Н.

**41252. К вопросу о типизации конструкций осахаривателей. Бордун Н. Ф., Спирт. пром-сть, 1957, № 6, 31—33**

**41253. Автоматическое регулирование уровня массы в осахаривателе I ступени. Зак Л. И., Кульчицкий Г. Ц., Спирт. пром-сть, 1957, № 6, 34—36**

Описана схема привода и управления задвижкой, применяемой на Шадринском спиртовом з-де для регулирования поступления сваренной массы в осахариватель I ступени.

Г. Н.

**41254. Из опыта внедрения схемы поточного сбраживания. Зак Л. И., Дедков Д. Л., Спирт. пром-сть, 1957, № 6, 29—31**

Описана внедренная на Митрофановском спиртовом з-де схема поточного брожения, увеличившая мощность бродильного цеха на 12—15%, сократившая расход солода на 8—10% и увеличившая выход спирта на 0,3 дкл из 1 т крахмала и создавшая условия для автоматизации процесса произ-ва спирта.

Г. Н.

**41255. Способ повышения выхода ректификованного спирта на брагоректификационных аппаратах. Фертман Г. И., Калунянец К. А., Спирт. пром-сть, 1957, № 6, 10—15**

Установлена целесообразность возврата эфирно-альдегидной фракции в бражную колонну на повторные перегонки. Выход окончательных продуктов ректификации за указанный отрезок времени составляет в %: спирта-ректификата 99,8, сивушного масла 0,32, потери 0,6. Возврат осуществляют непрерывно из конденсатора эспирационной колонны (после разбавления двойным кол-вом воды) в бражную колонну.

Г. Новоселова

**41256. Идентификация эфиров в продуктах ректификации. Грязнов В. П., Ржежицкая Г. В., Спирт. пром-сть, 1957, № 6, 4—6**

В спирте-сырце, ректификате и других продуктах, отбираемых в процессе ректификации спирта, хроматографич. методом не обнаружено муравьино-этилового, изомасляно-этилового и изовалериано-изомасляного эфиров. Из найденных эфиров лишь уксусно-изомасляный эфир — типичная хвостовая примесь. Уксусно-метилловый и уксусно-этиловый эфиры относятся к промежуточным примесям, т. е. содержатся во всех спиртопродуктах, отобранных с аппарата. Установлено наличие уксусно-метилового и уксусно-этилового эфиров в зоне сивушного спирта. При получении спирта высшей очистки отбор сивушного и непастеризованного спирта следует производить по 0,5% каждого полупродукта (от производительности аппарата). Отобранный сивушный спирт подвергать повторной перегонке на том же брагоректификационном аппарате, а на ректификационном аппарате обрабатывать щелочью и направлять на переработку вместе со спиртом-сырцом.

Г. Новоселова

**41257. Польская аппаратура для сельскохозяйственных спиртовых заводов. Каменёбрдзкий (Polska aparatura dla gorzelni rolniczych. Kamieniobrodzki W.), Przem. spożywczy, 1957, 11, № 11, 465—470 (польск.; рез. нем., франц.)**

Дана критич. оценка аппаратуры спирт. з-дов, изготовленной в ПНР и продемонстрированной на Познаньской международной ярмарке 1957 г. Рассмотрены особенности конструкции разварника, заторного и бродильного чанов, аппаратуры для приготовления солодового молока и перегонки спирт. бражек.

**41258. Усовершенствование технологии ликеро-водочного производства. Маравин Л. Н., Бюл. научно-техн. информ. Всес. н.-и. ин-т спирт. и ликеро-водочн. пром-сти, 1957, № 3, 58—65**

Описаны мероприятия, улучшающие технологич. процессы схемы приготовления водки и ликеро-наливочных изделий.

Г. Н.

41259. Опыты по улучшению запаха и вкуса искусственного саке. II. Исследования условий производства искусственного саке из обезжиренной соевой муки. III. О промышленном производстве искусственного саке из обезжиренной соевой муки. Сюдзуй, Тадзима, Хиротани (A study for increasing the flavour of artificial ské. II. Research for conditions of brewing artificial sake made from extracted soy-bean powder. III. On the industrial brewing artificial sake made from extracted soy-bean powder. Shuzui Kisei, Tajima Osamu, Hirokuni Setsuzo), Abstrcs Kagaku-kenkyu-johokoku. 1955, 25, 8 (англ.)  
См. также РЖХим. 1958, 30448.

41260. Витаминсодержащие ликеры и витаминизированные спиртные напитки. Бенк (Vitaminhaltige Liköre und vitaminisierte Spirituosen. Benk E.), Alkohol-Ind., 1958, 71, № 1, 17—20 (нем.)

Приведены показатели содержания различных витаминов в ликерах и спиртных напитках, а также практич. указания по их витаминизированию. Делается вывод об экономич. целесообразности применения витаминизированных спиртных напитков для удовлетворения потребностей населения в витаминах.

Г. Опмян

41261. Напиток из молочной сыворотки. Кроленко В., Руднев Н. (Бэутурэ дин зэр. Кроленко В., Руднев Н.), Агрикултура ши витэрутул Молдовей, 1957, № 12, 73 (молд.); Земледелие и животноводство Молдавии, 1957, № 12, 73 (русс.)

Изложение технологии произ-ва освежающего напитка из молочной сыворотки от творага или сыра, которую после освобождения от молочного альбумина и добавления сахара сбраживают дрожжами. А. П.

41262. Открытие синтетических пищевых красителей в спиртных напитках. Деккенброк (Nachweis synthetischer Lebensmittelfarbstoffe in Spirituosen. Deckenbrock Walter), Alkohol-Ind., 1958, 71, № 1, 13—16 (нем.)

Разработан легко осуществимый метод открытия и идентификации синтетич. красителей (СК) в спиртных напитках, основанный на свойстве шерсти адсорбировать СК из очищ. окрашенных р-ров. Применяют обезжиренную петр. эфиром в аппарате Сокслета доброкачественную овечью шерсть, которую сушат до полного удаления эфира, выдерживают 1 час при 80° в 5%-ном  $\text{NH}_3$ , промывают в воде и сушат на воздухе. Исследуемый напиток в объеме, соответствующем  $\leq 5$  г экстракта, выпаривают до полного удаления спирта, доводят водой до 30 мл, добавляют 5 мл 10%-ного  $\text{KHSO}_4$ , центрифугируют 15 мин. при 3000 об/мин., отделяют осадок, вносят в р-р шерстяную нитку в 20 см, выдерживают р-р при легком кипении до полного извлечения СК шерстью, переносят нитку в 30 мл 5%-ного  $\text{NH}_3$ , выдерживают при нагреве до полного обесцвечивания нитки, окрашенный р-р выпаривают до 0,5—1 мл и идентифицируют СК методом восходящей хроматографии на бумаге, пользуясь для сравнения 0,25%-ными р-рами определенных СК. Рекомендуются применять для хроматографии бумагу 30 × 28 см, свернутую в виде цилиндра, а в качестве р-рителя р-р из 2 г лимоннокислого Na в 5%-ном  $\text{NH}_3$ . Приведен перечень узаконенных в ФРГ красителей для пищевых продуктов. Г. Опмян

41263. Контроль работы спиртоловушек. Семенец П. А., Спирт. пром-сть, 1957, № 6, 27—28

Описана установленная на Андрушевском спиртовом зде спиртоловушка непрерывного действия, состоящая из четырех многоколпачковых тарелок, над которыми имеется распылительная камера с 20 форсунками. Ловушка работает по принципу противотока.

Приведен расчет потеряннного с газами спирта после спиртоловушки. Г. Новоселова

41264. Испытание пригодности для соложения шести сортов ячменя Северной Дакоты. Банасик, Гаррис (The malting quality of six North Dakota barley varieties. Banasik O. J., Harris R. H.), Brewers' Digest, 1957, 32, № 11, 60—65 (англ.)

Рассмотрены результаты 3-летнего сортоиспытания 3 сортов пивоваренного и 3 сортов кормового ячменя, выращенных на 6 станциях Северной Дакоты. Отмечено значительное влияние на пивоваренные качества сорта, района и метеорологич. условий произрастания ячменя. Кормовые сорта дали больший выход солода, но показали меньшую активность  $\alpha$ -амилазы и дали меньший выход экстракта. Проведенным сортоиспытанием установлено, что в зависимости от сорта связь между содержанием азотистых в-в и диастатич. активностью может быть и обратной. Меньшие выходы солода (в расчете с 1 га) и более низкое его качество получены в западных засушливых районах. А. Емельянов

41265. Оценка качества светлого солода. Кольбах (L'appréciation du malt pâle. Kolbach Paul), Brass. et malter. Belg., 1957, 7, № 2, 53—62 (франц.)  
Критический обзор. Библ. 25 назв. А. Е.

41266. Производство кукурузного крахмала и патоки и использование их в пивоварении. Дебезье (L'amidonnerie — glucoserie de maïs l'utilisation de ses produits en brasserie. Debaisieux P.), Bull. Assoc. anciens étudiants brasserie Univ. Louvain, 1957, 53, № 4, 201—220 (франц.)

Данные о мировом произ-ве кукурузы, современных методах получения крахмала и патоки и о применении этих продуктов в произ-ве пива. А. Емельянов

41267. Спектрофотометрическая оценка метода экономного использования хмеля. Барта (Spectrophotometric evaluation of a hop saving method. Barta Georg), Brewers J. (USA), 1957, 114, № 10, 12, 17 (англ.)

К 20 мл пива (после удаления  $\text{CO}_2$ ) добавляют 20 мл чистого изооктана (т. кип. 99,2°) и 1 мл 6 н.  $\text{HCl}$ . Взбалтывают в течение 10—15 мин. при 18—20°, центрифугируют 10—15 мин. при 3600 об/мин. В прозрачном изо-октановом слое определяют спектрофотометрически изо-гумулон (I) по максимуму экстинкции при 2750 Å. Метод количественно характеризует степень горечи пива, что подтверждено сопоставлением результатов с данными органолептич. оценки. В двух сериях опытов с предварительной щел. обработкой хмеля этим методом установлено, что в пиве содержится I больше на 20—22% (при pH > 7), чем в контрольных образцах. Качеств. показатели пива при этом не ухудшились. А. Емельянов

41268. К расчету начальной плотности сусла по готовому шву. Бروفельдт (Zur Berechnung der Stammwürze der Biere. Brofeldt M.), Brauwissenschaft, 1957, 10, № 12, 313—315 (нем.; рез. англ.)

Рассматривается вопрос о возможности использования ранее предложенной автором измененной ф-лы Баллинга для расчета начальной плотности сусла в случаях приготовления затора с добавлением несоложенных материалов. Отмечается близкое совпадение результатов вычислений начальной плотности 10%-ного сусла при параллельных определениях по ф-ле Баллинга и по предложенной модификации:  $P = [(C \cdot A + m) \cdot 100] / (100 + A)$ , где коэф. C — 2,5, A — кол-во спирта в %, а m — видимый экстракт.

П. Буковский

41269. Ацетилметилкарбинол, уксусное брожение и натуральность уксуса. Турно-Ротини, Галоппини (L'acetilmetilcarbinolo, la fermentazione acetica e la genuinità degli aceti der commercio. Turno Rotini Orfeo, Galoppini Carlo), Ann. spe-



rim. agrar., 1957, 11, № 6, 1355—1372 (итал.; рез. англ.)

В вине ацетилметилкарбинол (I) почти отсутствует. При уксусном брожении I образуется одновременно с уксусной к-той, но прямой зависимости между их содержанием не установлено (иногда содержание I продолжает расти, хотя брожение уже закончено). Синтетич. уксус не содержит I. Г. Валушко

**41270. Изучение аэробного брожения. 5. Влияние коэффициента поглощения кислорода на глюконовое брожение.** Ямада, Яно, Такахаси, Оки (Yamada Koichi, Yano Toshimasa, Takahashi Joji, Oki Makio), Нихон ногэй кагаку кайси, J. Agric. Chem. Soc. Japan, 1956, 30, № 8, 501—505 (японск.)

Изучено влияние коэф. поглощения  $O_2$  на ход превращения глюкозы в глюконовую к-ту бактериями *Pseudomonas fluorescens*. Установлено, что в процессе сбраживания глюкозы в качестве промежуточного продукта образуется нередуцирующее в-во. Сообщение 4 см. РЖХим, 1958, 22982. Ким Су Ен

**41271. Потенциометрические методы определения серной кислоты в яблочной и фумаровой кислотах.** Шкодин А. М., Тихомирова Г. П., Ермакова А. И., Хлебопек. и кондитерск. пром-сть, 1957, № 9, 16—18

Ускоренный метод определения содержания  $H_2SO_4$  в молочной к-те модифицирован для анализа яблочной и фумаровой к-т. 2,5 г яблочной к-ты растворяют в 20 мл ацетона, добавляют 1 г хингидрона и помещают в р-р платиновый электрод. В буферный р-р (рН 1,25) с 1 г хингидрона помещают платиновый электрод. Стаканы соединяют агар-агаровым мостиком. Электроды через ключ присоединяют к гальванометру, стрелка которого отклоняется при наличии  $H_2SO_4$ , содержание которой определяют, прибавляя 0,1 н. р-р NaOH до уравнивания потенциалов. При титровании с помощью потенциометра в р-р яблочной к-ты в ацетоне добавляют хингидрон и через агар-агаровый мостик р-р соединяют с каломелевым электродом. Движок потенциометра устанавливают на 380 мВ. При титровании с ламповым усилителем электроды подключают не к гальванометру, а к усилителю. Для анализа фумаровой к-ты навеску 2 г растворяют в 20 мл ацетона. Г. Новоселова

**41272. Ценный сорт гибрида прямого производителя.** Авербух Б. Я., Садоводство, виноградарство и виноделие, 1957, № 4, 46—47; Грэднэрикул, виеритул ши винэрикул Молдовой, 1957, № 4, 46—47 (молд.)

Из винограда сорта Ялта гибрида прямого производителя можно получить высококачественные десертные вина даже в неблагоприятные годы. Изготовление из него сухих вин нецелесообразно, так как они негармоничны и при высокой крепости низкокислотны. Г. Новоселова

**41273. Сорт Хихви для десертных вин.** Нацвлишвили Д. Т., Садоводство, виноградарство и виноделие, 1957, № 4, 48—50; Грэднэрикул, виеритул ши винэрикул Молдовой, 1957, № 4, 49—50 (молд.)

Сорт Хихви в Кахетии обладает сильным ростом, средней урожайностью, созревает на 10—15 дней раньше, чем Саперави и Ркацители, и в период массового сбора содержит значительно больше сахара. Из сорта Хихви получается хорошее кахетинское вино с приятным ароматом, полнотой, высокой экстрактивностью, гармоничное с тонами десертного вина. Приведены данные хим. анализа и органолептической оценки образцов вина из Хихви. Следует испытать сорт Хихви в Молдавии. Г. Новоселова

**41274. Отношение винных дрожжей Туркмении к температуре.** Журавлева В. П., Изв. АН ТуркмССР, 1957, № 5, 92—99

Повышенная т-ра угнетает дрожжи (Д) и тормозит сбраживание сахара виноградного сусла (ВС). При способившихся к повышенной т-ре Д Туркмении при сбраживании ВС при 40° образовали 4,91—6,88 об. % спирта, а Д выделенные вне Туркмении 0,8—5,46 об. %. Физиологич. температурный оптимум Д при сбраживании ВС зависит от конц-ии спирта. Менее выражена зависимость максим. т-ры развития местных Д от сахаристости ВС. Г. Новоселова

**41275. О технологии советского Вермута.** Простосердов Н. П., Садоводство, виноградарство и виноделие Молдавии, 1957, № 2, 42—43

Для изготовления марочного Вермута пригодны сорта Пино белый, Педро и некоторые местные с небольшой примесью Муската белого. Вино для приготовления Вермута должно быть тщательно обработано и несколько выдержано. Рекомендуется уменьшить в советском Вермуте процент ингредиентов активной группы и увеличить процент ингредиентов фона и их набор. Нерационально применение токсичных эссенций и эфирных масел. Старение Вермута можно ускорить нагреванием до 65—70°, охлаждением до -10° и другими способами. Необходимо повысить качество советского Вермута. Г. Н.

**41276. Марочные вина Молдавии.** Калугина Г. П., Александров Н. А., Садоводство, виноградарство и виноделие, 1957, № 4, 40—42; Грэднэрикул, виеритул ши винэрикул Молдовой, 1957, № 4, 40—43 (молд.)

**41277. Производство качественных красных вин.** Кленк (Zur Bereitung von Qualitäts-Rotweinen. Klenk E.), Dtsch. Weinbau, 1957, 12, № 24, 732—733 (нем.)

Одним из основных факторов, влияющих на качество вина, является т-ра брожения мезги. Лучшее качество красных вин достигается брожением при 22—26°. Важны приемы обработки мезги во время брожения. Рассмотрены 2 способа. I. Т-ру мезги в бродильном резервуаре доводят до 18°, для быстрого сбраживания, что препятствует возникновению нежелательных окислительных процессов. Во время брожения поддерживают давл. 3—4 атм, перемешивание достигается внезапным изменением давления (спуск  $CO_2$ ). II. После загрузки мезги в бродильный резервуар доводят давление углекислотой до 3—8 атм. Сбраживание ведут до падения веса сусла на 1/3 или 1/2, затем мезгу прессуют. Первый способ считается лучшим. Наиболее высококачественные красные вина можно получить только в деревянной таре. Е. Датунашвили

**41278. Режим брожения в условиях непрерывного потока вина.** Козенко Е. М., Тр. Краснодарск. ин-та пищ. пром-сти, 1957, вып. 9, 59—65

Установлено преимущество брожения тиражной смеси в условиях непрерывного потока по сравнению с периодич. брожением, так как создаются лучшие условия для жизнедеятельности дрожжей, возрастает их бродильная энергия, скорость процесса увеличивается в несколько раз. См. также РЖХим, 1956, 14736. Г. Н.

**41279. Динамика насыщения вина углекислотой в процессе брожения.** Козенко Е. М., Тр. Краснодарск. ин-та пищ. пром-сти, 1957, вып. 9, 55—58. См. также РЖХим, 1956, 41689.

**41280. О поглощении углекислого газа вином.** Мержанян А. А., Тр. Краснодарск. ин-та пищ. пром-сти, 1957, вып. 9, 27—34

Рассмотрены три случая поглощения  $CO_2$  через неподвижную поверхность вина: 1) поглощение через

неподвижную поверхность вина при постоянном давлении газа над вином и постоянной концентрации его в вине; 2) поглощение при постоянном давлении  $\text{CO}_2$  в надвинном пространстве и возрастающей концентрации  $\text{CO}_2$  в вине; 3) поглощение при снижающемся давлении газа над вином (по мере адсорбции) и возрастающей концентрации  $\text{CO}_2$  в вине.

Г. Н. 41281. Жизнеспособность и жизнедеятельность аэробных микроорганизмов вина при хранении его в герметических резервуарах. Тюрин С. Т., Бюл. научно-техн. информ. Всес. н.-и. ин-т виноделия и виноградарства, 1957, № 1, 35—39

Установлено, что низкое содержание  $\text{O}_2$  в надвинном пространстве в компенсационных баках не препятствует появлению пленки аэробных микроорганизмов (при высоком рН, малой спиртуозности, отсутствии свободной  $\text{SO}_2$  и других благоприятных условий). Необходима одна раз в полтора—два месяца обработка  $\text{SO}_2$  надвинного пространства компенсационного бака.

Г. Новоселова 41282. Оклейка вин бентонитовыми глинами гильби Шемахинского и Геокмалинского месторождений Азербайджана. Зульфугаров З. Г., Парфенова Т. С., Джафарли Р. М., Русецкая Е. А., Погосов А. Г., Кимия инст. эсерлари. АзербССР Элмлар Акад., Тр. Ин-та химии. АН АзербССР, 1957, 16, 27—39 (рез. азерб.).

Установлено, что гильби из Геокмалинского, Хурдаланского и Шемахинского месторождений обладают такой же оклеивающей способностью, как и аскагель. Качеств. показатели обработанных вин удовлетворительные, вино не приобретает постороннего вкуса и оттенка и стабильно. Прокалка гильби до  $300^\circ$  не влияет на их оклеивающую способность, но при дальнейшем повышении т-ры последняя падает, а при  $500^\circ$  исчезает. Оптимальная доза гильби 0,4 г/л.

Г. Новоселова 41283. Приготовление столовых полусладких вин и соков при помощи ионного обмена. Агабальянц Г. Г., Коблянский А. Г., Виноделие и виноградарство СССР, 1957, № 6, 4—6

Установлено, что при помощи ионного обмена можно приготовить сусло и полусладкое вино, в котором ионы  $\text{K}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Fe}$  и других металлов полностью или частично замещены ионами  $\text{Na}$ , а концы ионов  $\text{H}$  практически не изменены. Дрожжи, введенные в «натриевое» сусло, находятся в угнетенном состоянии и частично подвергаются автолизу и распаду. Извлекая ионитом необходимые для развития дрожжей минер. в-ва, можно обеспечить стойкость сусла и полусладких вин. Сульфитирование повышает стойкость «натриевого» сусла и полусладких вин.

Г. Новоселова 41284. Ионообменные смолы в виноделии. Бёрингер (Die Kunstharzaustauscher in der Kellerwirtschaft. Böhlinger P.), Dtsch. Weinbau, 1957, 12, № 24, 730—731 (нем.)

Обзор основных положений в области применения ионообменных смол для снижения кислотности сусел и вин. Наиболее приемлемы нейтр. смолы, не оказывающие отрицательного влияния на вино.

Е. Датунашвили 41285. Советское шампанское. Брусиковский С. А., Снеговская Л. В., Виноделие и виноградарство СССР, 1957, № 7, 16—21

41286. Продолжительность технологических процессов при производстве Советского шампанского бутылочным способом. Попов К. С., Бюл. научно-техн. информ. Всес. н.-и. ин-т виноделия и виноградарства, 1957, № 1, 18—23

Общая длительность изготовления шампанского бутылочным способом определяется сроком его после-

тиражной бутылочной выдержки на дрожжевом осадке, который образуется после вторичного брожения. Дифференцированная и рационально сокращенная длительность этой выдержки и внедрение точного метода и механизации расширит применение этого способа, дающего высококачественное шампанское.

Г. Н. 41287. О некоторых вопросах теории шампанского производства. Агабальянц Г. Г., Тр. Краснодарск. ин-т пищ. пром-сти, 1957, вып. 9, 5—16

Критически рассмотрены теоретич. основы шампаннизации, особенно шампаннизации по резервуарному методу, имеющей существенные недостатки.

Г. Н. 41288. Факторы, влияющие на формирование структуры осадка дрожжей в процессе послетиражной выдержки шампанского. Саенко Н. Ф., Майоров В. С., Бюл. научно-техн. информ. Всес. н.-и. ин-т виноделия и виноградарства, 1957, № 1, 24—29

Рассмотрено влияние на структуру осадка шампанского танина, обработок купажа и кюве и присутствия продуктов обмена диких дрожжей. Разработаны мероприятия по улучшению качества ремюажа и снижению брака шампанского.

Г. Н. 41289. Вино Шампани. Техника приготовления виноматериалов, шампаннизации и хранение шампанского. Франсо, Жофруа (Le vin de Champagne. Les particularités techniques des conditions de la production, de la vinification, de la champagnisation et de la conservation du champagne. François Paul, Geoffroy Pierre), Agriculture (France), 1957, 20, № 193, 261—266; № 195, 317—320 (франц.)

Общий обзор ведения культуры винограда и его переработки. Описаны системы прессов, техника пресования, выходы сусла в разных условиях при получении виноматериалов в Шампани.

Г. Валушко 41290. Сбраживание белых столовых и шампанских виноматериалов в железобетонных резервуарах. Нилов В. И., Валушко Г. Г., Виноделие и виноградарство СССР, 1957, № 5, 7—9

Описан режим приготовления белых столовых и шампанских виноматериалов в железобетонных резервуарах.

Г. Н. 41291. Обработка шампанских виноматериалов теплом и холодом. Родопуло А. К., Агапов В. В., Бюл. научно-техн. информ. Всес. н.-и. ин-т виноделия и виноградарства, 1957, № 1, 14—17

Установлено, что термич. обработка шампанских виноматериалов в присутствии  $\text{O}_2$  не улучшает качества шампанского. Рекомендуется производить обработку тиражной смеси (без дрожжей), не содержащей  $\text{O}_2$ , теплом при  $40^\circ$  в течение 48 час. и охлаждением при т-ре  $-4,5^\circ$  в течение 5 суток. При обработке виноматериалов теплом необходимо после купажирования, оклейки рыбьим клеем и желтой кровяной солью выдерживать их без доступа  $\text{O}_2$  в течение первых 3 месяцев и перемещение виноматериалов производить самотеком или при помощи сифона, удалив воздух из тары углекислотой.

Г. Новоселова 41292. О состоянии системы вино— $\text{CO}_2$  в замкнутом сосуде. Мержанян А. А., Тр. Краснодарск. ин-та пищ. пром-сти, 1957, вып. 9, 35—42

Установлено, что состояние системы вино— $\text{CO}_2$  в замкнутом сосуде зависит от т-ры и определяет величину давления газа в надвинной камере. Конечные состояния этой системы могут быть охарактеризованы с помощью коэф. поглотительной способности вина к  $\text{CO}_2$ . Величина конечного давления системы после установления фазового равновесия выражается ур-нием:  $P_2 = P_1(\beta_1 V_1 + v_1) / \{ V_1[\beta_2 + \gamma(\beta_2 - 1) \times (t_2 - t_1)] + v_1 \}$ , где  $P_1$  и  $P_2$  и  $\beta_1$ ,  $\beta_2$  — соответственно давления и коэф. поглотительной способности вина



к  $\text{CO}_2$  при  $t_1$  и  $t_2$ , а  $\gamma$  — термич. коэф. объемного расширения вина. Выведено экспоненциальное уравнение кинетики абсорбции  $\text{CO}_2$  в замкнутой системе вино —  $\text{CO}_2$ . Конечные результаты и кинетика температурного сдвига фазового равновесия  $\text{CO}_2$  в замкнутой системе вино —  $\text{CO}_2$  не зависят от способа насыщения вина  $\text{CO}_2$ . Выведенные уравнения и упрощенные ф-лы пригодны для технологич. расчетов и вычисления периода времени, в течение которого шампанское приобретает заданное давление после изменения  $t$ -ры. Г. Новоселова

**41293. Тип вина и качество коньячного спирта.** Сирбиладзе А. Л., Садоводство, виноградарство и виноделие, 1957, № 4, 47—48; Грэдінэритул, вьеритул ши винеэритул Молдовой, 1957, № 4, 47—48 (молд.)

Установлено, что вкусовые качества коньячного спирта из вина кахетинского типа хуже, чем из вина европейского типа. Г. Н.

**41294. Определение эфиров во фракциях коньячного спирта.** Фалькович Ю. Е., Киселева Ю. Ф., Овчинникова И. Т., Тр. Краснодарск. ин-та пищ. пром-сти, 1957, вып. 9, 125—126

Установлено, что при определении содержания летучих эфиров во фракциях коньячных спиртов необходимо вносить поправку на содержание связанной  $\text{SO}_2$  (особенно в головном и среднем погонах), так как часть щелочи идет на ее омыление. Г. Н.

**41295. Советские коньяки.** Азарашвили П. Б., Фертман Г. И., Виноделие и виноградарство СССР, 1957, № 7, 22—29

**41296. Окислительно-восстановительные системы и потенциал вина.** Дейбнер (Systèmes oxydoréducteurs et potentiel du vin. Deibner Léonce), Rev. ferment. et inds aliment., 1957, 12, № 5, 231—254 (франц.)

Обзор работ по изучению окислительно-восстановительного потенциала вина. Библ. 197 назв. Г. Валушко

**41297. О причинах неполного сбраживания плодовых вин.** Люти (Ueber die Ursachen unvollständiger Vergärung von Obstweinen. Lüthi Hs.), Mitt. Geb. Lebensmitteluntersuch. und Hyg., 1957, 48, № 4, 201—217 (нем.; рез. англ., франц.)

Установлено, что замедление и частые преждевременные остановки брожения плодовых соков вызваны недостатком аммиачного азота, аминокислот и стимуляторов роста, как тиамин, биотин, мезонинзит, пантотеновая к-та и адермин. Соки являются бедной питательной средой и потому внешние факторы:  $t$ -ра, освещение и повышенное содержание таннина — часто влияют на брожение. Показано, что значительное улучшение условий брожения достигается простым нагревом сока в течение 30 мин. до  $50^\circ$ . Добавление аммонийных солей, аспарагиновой к-ты, пептона, тиамина (5 мг/л), биотина (10  $\mu$ /л) значительно улучшает брожение. Г. Валушко

**41298. О лечении вин, больных уксусным скисанием.** Заславский А. С., Гришина Е. М., Садоводство, виноградарство и виноделие, 1957, № 4, 43—45; Грэдінэритул, вьеритул ши винеэритул Молдовой, 1957, № 4, 43—46 (молд.)

Установлена рациональность использования развешенной хересной пленки для лечения больных вин. Падение кол-ва летучих к-т происходит во много раз быстрее, чем при засеве поверхности вина хересными дрожжами. Г. Н.

**41299. Определение в винах бензойной и  $p$ -оксибензойной кислот.** Эскена (La ricerca e la determinazione dell'acido benzoico e dell'acido  $p$ -ossi benzoico nei vini. Eschena Tomaso), Ann. speim. agrar., 1957, 11, № 6, 1301—1310 (итал.; рез. англ.) Реакцию соединения диазопроductов с  $N$ -(1-наф-

тил)-этилендиамином используют для качеств. и колич. определения бензойной (I) и  $p$ -оксибензойной (II) к-т в вине. В присутствии I получается красное окрашивание, а в присутствии II — темно-голубое. Чувствительность метода 50 мг/л консерванта.

Из резюме автора

**41300. Обнаружение и количественное определение в пищевых продуктах однозамещенных галоидопроизводных уксусной кислоты.** Виварно, Фуассен (Recherche et dosage des dérivés monohalogénés de l'acide acétique dans les aliments. Vivario R., Fouassin A.), Rev. ferment. et inds aliment., 1957, 12, № 5, 221—230 (франц.)

Описан полярографич. метод колич. определения свободной монобромуксусной к-ты (I) и ее эфиров в вине, пиве, лимонаде, сиропах и молоке в конц-ии до 0,25 г/л. На фоне 1 н. р-ра  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , при pH 8,8, I образует четкую волну с  $E_{1/2} = -1,25$  в. При определении эфиров I омыление производят на холоду в 0,02 н. р-ре NaOH в течение 30 мин. Определению не мешает присутствие бромированных масел. Монобромуксусная к-та восстанавливается при  $-0,55$  в и pH р-ра 8,8. Монохлоруксусная и монофторуксусная к-ты в указанных условиях волны не образуют. В 1 н. р-ре KCl они дают волны с  $E_{1/2} = -1,62$  в.

Т. Сабурова

**41301. Бромсодержащие консерванты вина и их определение.** Эбах (Bromhaltige Konservierungsmittel in Wein deren Nachweis. Ebach Kurt), Dtsch. Wein-Ztg., 1957, 93, № 32, 630, 632 (нем.)

Рассмотрены вопросы применения бромсодержащих консервантов (монобромуксусной к-ты и ее производных) в виноделии и консервной пром-сти. Описан метод определения Br в винах и виноградном соке: 50 мл вина в платиновой чашке подщелачивают разб. КОН. Жидкость выпаривают досуха на водяной бане, затем осторожно озоляют. Зола смешивают с небольшим кол-вом горячей воды и фильтруют через беззольный фильтр диам. 9 см. Фильтр промывают 35 мл воды. Операцию озоления повторяют и объем р-ра доводят водой до 50 мл. К 1 мл р-ра добавляют разб.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 11 мл  $\text{H}_2\text{O}$ ) до pH 6,0. Прибавляют 1 каплю флуоресцирующего р-ра (0,2 г флуоресцеина в 5 мл 0,1 н. NaOH), 3 капли буферного р-ра (pH 5,5). При непрерывном встряхивании добавляют 1 каплю 0,1 н. р-ра хлорамина, 1 каплю восстанавливающего р-ра (10 г NaOH + 1 г тиосульфата натрия в 200 мл) и сравнивают со стандартными р-рами, содержащими от 0,001 до 0,006 мг Br. Дозы монобромуксусной к-ты и ее производных, содержащие  $\geq 2,0$  мг/л Br, являются консервирующими. Е. Датуншвили

**41302. Доливочная электропомпа «ЭКС-56».** Топчий П. А., Пемов Н. А., Садоводство, виноградарство и виноделие, 1957, № 4, 56—57; Грэдінэритул, вьеритул ши винеэритул Молдовой, 1957, № 4, 56—57 (молд.)

Описана схема устройства доливочной электропомпы (ЭП), состоящей из электродвигателя мощностью 0,125 кВт, 2800 об/мин., центробежного насоса, цилиндрич. резервуара диам. 230 мм, емк. 6 л и тележки, на которой устанавливают ЭП и бочонок на 15—20 дкл. ЭП удобна для доливки бочек 3 и 4 яруса в радиусе до 25 м. Применение ЭП снижает потерю вина при доливке до 0,03%. Г. Новоселова

**41303. Производство безалкогольных напитков из изюма.** Бенк (Zur Frage der Verkehrsfähigkeit alkoholfreier Getränke aus Rosinen. Benk E.), Industr. Obst- und Gemüseverwert., 1958, 43, № 1, 8—9 (нем.)

Рассмотрен вопрос о возможности выпуска напитка под названием «Натуральный яблочный сок» с содержанием приблизительно до 30% водн. вытяжки из изюма, что мотивируется периодич. отсутствием яблок. Представленный образец сока сходен по вкусу с яблочным, но с отчетливым привкусом винограда. Считают, что примесь вытяжки из изюма к плодовым сокам является подделкой.

М. Серебряков

41304 К. Таблицы по выходу продуктов переработки промышленных сортов винограда Кахетин (Ркацители, Мцване, Саперави). Бурджанадзе В. Ф., Совет. нар. х-ва ГрузССР. Упр. пром-сти продовольств. товаров. Центр. респ. лабор. Тбилиси, 1957, 152 стр., беспл.

41305 К. Производство сидра. Поллард, Бич (Cider-making. Pollard Alfred, Beech Frederick Walter. London, Hart-Davis, 1957, 96 pp., ill., 11 sh. 6 d.) (англ.)

41306 П. Устройство для получения дистиллированной воды на ликеро-водочных заводах. Карл (Anlage zur Bereitung destillierten Wassers in Maischedestillationslagen. Carl Jakob). Пат. ФРГ 961796, 11.04.57

Дистиллированную воду получают путем отвода, конденсации и охлаждения паров из парового пространства водяного котла, с помощью которого осуществляется обогрев алабика. Полученную воду используют для купажирования спиртов.

Г. Опмян

41307 П. Способ получения ароматизирующих растворов для приготовления искусственных спиртных напитков. Кобаяси, Саруно, Фурукава [Ниппон сюрый кабусики кайся]. Японск. пат. 1397, 27.02.56

К слабому водн. р-ру этилацетата или бутанола прибавляют дрожжи, подвергают автолизу, осадок отделяют, фильтрат смешивают с экстрактом рисового солода, глюкозой и дрожжами, подвергают брожению и после отделения осадка получают ароматизирующий р-р. Пример. 250 г свежих дрожжей при перемешивании прибавляют к 500 мл 3%-ного водн. р-ра этилацетата, после автолиза в течение 15—20 час. при 45—50° отделяют осадок центрифугированием. Р-р обрабатывают этилацетатом (в кол-ве 1/3 от объема р-ра), смешивают с 500 мл экстракта рисового солода, 80 г глюкозы и дрожжами, подвергают в течение ~ 10—15 дней брожению при 10—20°, фильтруют и получают ~ 700—750 мл ароматизирующего р-ра, пригодного для смешения с ~ 18 л 20%-ного синтетич. спирта.

С. Петрова

41308 П. Деметаллизация вина. Хенниг (Wine fining. Hennig Kurt). Пат. США 2745747, 15.05.56

Патентуется метод обработки виноградных и плодово-ягодных вин и плодовых соков безвредными Са-, Mg-, К- или Na-солями инозиттетра(пента или гекса)фосфорной к-ты для удаления Fe. Для вин с нормальным содержанием Fe (5—10 мг/л) доза Са-инозиттетрафосфата 20 г/г, а при повышенном содержании Fe 50 г/г. Выдержка 8 суток, для Са-инозиттетрафосфата при тех же дозах 10, а для Са-инозитгексафосфата 12 дней. Затем производят снятие с осадка, лучше с фильтрацией.

Г. Валушко

См. также: Окислительная ассимиляция этанола пекарскими дрожжами 15063Бх. Структура гумулина 39752. Состав и качество спирта сырца 38531. Конструкция ректификационных колонн 39868—

39871. Роль витаминов группы В в произ-ве сакэ 15913Бх. Присутствие инозитовой к-ты в сакэ 15914Бх. Очистка уксусной к-ты непрерывной перегонкой 40578. Образование рибофлавина бактериями ацетонобутилового брожения 15079Бх. Молочнокислые бактерии и лимонная к-та 15060Бх. Развитие виноградарства и виноделия 38522—38524. Тираспольский вино-коньячный з-д 38525

## ПИЩЕВАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Редакторы А. М. Емельянов, Г. А. Новоселова,  
А. Л. Прогорович

41309. Новые методы предохранения продуктов от порчи. 1) Антибиотики. Барнс. 2) Облучение продуктов. Ханнан (New methods in food preservation. (a) Antibiotics. Barnes Ella M. (b) Radiation preservation of foods. Hannan R. S.), Roy. Soc. Promot. Health. J., 1957, 77, № 8, 446—457; 457—467 (англ.)

1) Обзор применения антибиотиков для удлинения сроков хранения битой птицы, рыбы, мяса, а также в произ-ве консервов, замороженных вареных продуктов, пива и сыра. Приводится дискуссия по этим вопросам. Библ. 64 назв.

2) Обзор применения ионизирующих излучений для дезинсекции, пастеризации и стерилизации продуктов. Библ. 64 назв.

Оба обзора составлены по программе Организации по изучению пищевых продуктов Департамента научных и промышленных исследований (Англия). Предыдущее сообщение См. РЖХим, 1958, 12786.

А. Емельянов

41310. Механизация пищевого производства. Фриман, Лолер (Goes all-out for progress. Freeman William E., Lawler Frank K.), Food Engng, 1956, 28, № 8, 56—64, 144—145 (англ.)

Описание пищевой ф-ки фирмы Lay. Подробно описан полуавтомат для расфасовки сыпучих продуктов в пакеты из целлофана. Для сортировки по цвету чищеного арахиса и кукурузы применяют электронные машины с фотоэлементами. За 1 час машина сортирует 272 кг арахиса. Описана установка для кондиционирования воздуха.

А. Кононов

41311. К вопросу о стекловидности пшеницы. Сердюков П. И., Тр. Всес. н.-и. ин-та зерна и продуктов его переработки, 1957, вып. 34, 104—112

Показаны различия исходной стекловидности (С) в период полного созревания зерна и измененной С, принятой зерном под воздействием увлажнения и сушки. Первая определяет консистенцию муки и характер вымалываемости зерна, вторая — сопротивляемость измельчению. Чем она ниже, тем лучшие мукомольные свойства зерна. Кондиционирование пшеницы воздействием тепла и воды дает лучшие результаты при помоле высокостекловидного зерна. Для зерна с невысокой исходной С обработка водой повышает эластичность оболочек, для чего достаточно небольшого увлажнения при непродолжительном отволаживании.

А. Емельянов

41312. Качество пшениц в Северной Америке. Шлехюбер (Wheat quality in North America. Schlehuber A. M.), Cereal Sci. Today, 1957, 2, № 9, 246—249, 264 (англ.)

Обзор работ по селекции пшениц для хлебопечения, проводимых в США и Канаде. Библ. 11 назв.

А. Емельянов

41313. Сравнительный обзор существующих норм качественной оценки зерна. Трюгвесон (Over-



sikt över utländska bestämmelser förande brödsädens kvalitet. Tryggveson F.), Sver. utsädesfören. tidskr., 1957, 67, № 4-5, 215-221 (шведск.; рез. англ.)

**41314. Исследование процесса переработки гречихи, засоренной трудноотделимыми примесями. Тарутин П. П., Бакал С. С., Зицерман М. Я., Тр. Всес. н.-и. ин-та зерна и продуктов его переработки, 1957, вып. 34, 173-211**

Подробно рассмотрены результаты работы гречезаводов, добившихся выработки гречневой крупы стандартного качества из гречихи, засоренной дикой редькой, полевым горошком и татарской гречишкой, а также данные исследований ВНИИЗ. Рекомендовано производить разделение засоренной гречихи на ситах с треугольными отверстиями (данные по их установке и размерам приведены) на две фракции: крупную и кормовую. Указано на необходимость улучшения агротехники посева, ухода за урожаями и уборки гречихи, а также изменения порядка учета, планирования и реализации получаемых отходов.

А. Емельянов

**41315. Исследование режимов сушки риса-сырца. Уваров А. М., Тр. Всес. н.-и. ин-та зерна и продуктов его переработки, 1957, вып. 34, 148-161**

Приводятся результаты двух серий опытной сушки риса-сырца (РС): лабораторной (сушка 200 г увлажненного до 20% РС до 14%-ной влажности на лабор. сушилке с расходом нагретого воздуха 18,5 л/мин) и производственной — на зерносушилке ЗСП-2 «Кузбасс» (5 режимов сушки). Определение гречишноватости, принятой за основной показатель качества сушки зерна, производили на глаз с применением диафонскопа. Установлено, что в шахтных зерносушилках при работе по схеме: сушка — охлаждение, влажность РС можно снизить с 20 до 14% за один пропуск без образования трещин на зерновках при  $t_{\text{ре}}$  воздуха  $\leq 40-50^\circ$ . Наиболее приемлемой оказалась сушка с  $t$ -рой воздуха (смеси)  $70^\circ$  и промежуточной отлейкой зерна при понижении влажности за один пропуск на 3%. Общая продолжительность процесса при этом режиме сокращается по сравнению с сушкой при  $45^\circ$  (без отлейки) в 5-6 раз. Результаты производственных опытов подтвердили лабор. исследования: предельной  $t$ -рой газо-воздушной смеси при одноступенчатом режиме сушки РС является  $70^\circ$ , при двухступенчатом 70 и  $100^\circ$ . Даются указания по сушке РС на спаренной зерносушилке «Кузбасс», а также на зерносушилках ВИСХОМ и ВТИ.

А. Емельянов

**41316. Содержание аминокислот в рисе на различных стадиях обработки. Адда, Риваур (Teneurs en amino-acides de riz à différents degrés d'usage. Adda, m-me, Rivoire), Riz et riziculture, 1957, 3, № 4, 155-158 (франц.; рез. англ., исп.)**

Исследован хим. состав (углеводы, жиры, белки, аминокислоты) 5 образцов риса (Р) сорта Балилла: обрубленного и после 1-й, 2-й, 3-й и 4-й шлифовки. Обработка Р снижает содержание жиров (с 2,9 до 0,15% на сухое в-во) и повышает содержание крахмала (с 84,5 до 88,15%). Кол-во белков уменьшается после 2-й шлифовки (с 8,13 до 7,72%), а затем остается без изменения. Повышается кол-во аргинина, фенилаланина, треонина и тирозина; снижается кол-во лизина, валина, серина, глутаминовой и аспаргиновой к-т. Содержание триптофана практически не изменяется. На всех стадиях обработки Р наибольший дефицит отмечен в содержании лизина.

А. Емельянов

**41317. Различия в минеральном составе риса на разных стадиях его обработки. Беле, Кэмджи (Variation de la composition minérale du riz en fonction du degré de blanchiment. Beley Juliet-**

**te, Cuemji Georges), Riz et riziculture, 1957, 3, № 4, 159-162 (франц.; рез. англ., исп.)**

Исследован состав ( $\text{SiO}_2$ , Са, Mg, К, Р) 5 образцов риса сорта Балилла: обрубленного и после 1-й, 2-й, 3-й и 4-й шлифовки. Общее кол-во золы (в % на сухое в-во) составило соответственно: 1,69; 1,23; 1,15; 0,96; 0,80. После полной шлифовки кол-во исследованных элементов уменьшилось (в % на сухое в-во):  $\text{SiO}_2$  с 0,15 до 0,03; Са с 0,014 до 0,010; Mg с 0,13 до 0,05; К с 0,32 до 0,14; Р с 0,33 до 0,14; Fe ( $\gamma/\epsilon$ ) с 41,5 до 20. Соотношение Са:Р после обработки улучшилось (1:14 вместо 1:20). Увеличилась также усвояемая фракция соединений Р (минер. Р, фосфатиды и фосфопротеиды).

А. Емельянов

**41318. Влияние шлифовки на строение зерен риса. Рабешо (Le contrôle anatomique de blanchiment du riz. Rabechault H.), Riz et riziculture, 1957, 3, № 4, 145-153 (франц.; рез. англ., исп.)**

Изучена возможность контроля процесса обработки риса и экспертизы товарных продуктов микроскопич. исследованием срезов зерна. Указаны различия в строении зерен на различных стадиях обработки: в обрубленном рисе оболочки еще целы, после 1-й шлифовки удаляется большая часть оболочек, после 2-й — остатки оболочек в бороздках, после 3-й — удаляется часть алейронового слоя и остатки оболочек, после 4-й происходит полное удаление следов оболочек и алейронового слоя. Вследствие длительности микроскопич. анализа, он может быть применен только в случаях экспертизы. Приведено описание приготовления образцов риса для микроскопирования и фотоснимки.

А. Емельянов

**41319. Физическая сущность процесса шлифования овсяной и рисовой крупы и некоторые его закономерности. Бакал С. С., Тр. Всес. н.-и. ин-та зерна и продуктов его переработки, 1957, вып. 34, 113-147**

При шлифовании происходит многократная ошловка наружных поверхностей зерновок, при которой оттираются плодосеменные оболочки и части алейроновых клеток с большим содержанием золы. Главное воздействие оказывает шлифующая обегайка, по которой зерновки перемещаются в условиях ударно-скользящего трения с наибольшей скоростью; бегун оказывает лишь вспомогательное шлифующее действие. В результате проведенных опытов установлены следующие условия шлифования для риса и овсяной крупы: скорость бегуна соответственно 17 и 8-10 м/сек; зазор 5-6 и 5-8 мм; экспозиция 1-2 мин. и 30-45 сек. Зольность шлифованных: риса 0,6-0,7%; овсяной крупы 1,5-1,6%; выход (соответственно) 70-75% и 80-85%. Дробленая крупа (10%) ~ может быть также перешлифована в мелкую крупу типа рисовой или овсяной «манки». Общая влажность шлифуемой массы  $\leq 14\%$ , шлифуемой поверхности зерновок 16%. При шлифовке происходит нагревание риса до  $40^\circ$ , овса до  $25-30^\circ$ .

А. Емельянов

**41320. Фотоэлектрический контроль шлифовки риса. Англадетт (Note au sujet du contrôle photoélectrique du blanchiment des riz. Anglade A.), Riz et riziculture, 1957, 3, № 4, 139-143 (франц.; рез. англ., исп.)**

Степень белизны риса двух сортов (Лава и Балилла) на разных стадиях обработки (после шелушения, после 1-й, 2-й, 3-й и 4-й шлифовки) определяли рефлектометром (модель Спектраль Х). При обработке риса на эксперим. шлифовальной машине «Универсал» в течение 1-3,5 мин. найдено, что белизна достигает максимума через 2,5 мин. и зависит от степени прозрачности зерна (полностью стекловидные, с мучнистым ядром, меловидные). При

4-кратной шлифовке в производственных условиях степень белизны риса характеризовалась (за 100 ед. принята белизна  $MgCO_3$ ) до шлифовки 39,4; затем по стадиям шлифовки соответственно 52, 66, 76 и 80 ед.

А. Емельянов

#### 41321. Исследование ниионома (душистого риса). I.

Химический состав ниионома. Асо, Ватанабэ (Aso Kiyoshi, Watanabe Toshiyuki), Хако когаку дзасси, J. Ferment. Technol., 1957, 35, № 1, 22—26, 3 (японск.; рез. англ.)

Исследованием ниионома (Н) и обыкновенного японского риса (Р) не обнаружено значительной разницы в их хим. составе. Содержание сырого белка, растворимых в воде сахаров и витамина  $B_1$  в Н выше, чем в Р, а содержание крахмала выше в Р, чем в Н. Хроматографированием сахаров обнаружены глюкоза, фруктоза, сахароза, рафиноза, мальтоза, мальтотриоза и мальтотетроза. В водн. экстракте Р найдены 4 высших олигосахарида. Свежесобранный и хранившийся 1 год Р дали одинаковые хроматограммы на бумаге, но пятно мальтозы свежесобранного Р менее заметно.

Н. Эвергетова

#### 41322. Хлебные зерна с повышенной амилолитической активностью. Линдберг (Mältningsskador på brödsäden. Lindberg Joh. E.), Lantmannen, 1957, 41, № 47, 1013—1014, 1018—1019 (шведск.)

Пшеничная и ячменная мука с повышенной амилолитич. активностью дает хлеб с плотным и липким мякишем; добавление к такой муке реагентов понижает рН, напр.,  $Na_2HPO_4$  улучшает, а  $HCl$  устраняет дефекты хлеба. Для исправления такой муки рекомендуется смешивать ее с мукой с низкой ферментативной активностью.

К. Герцфельд

#### 41323. Комплексная мельничная установка. Голубев В., Тамаров С., Демский А., Мукомольно-элеват. пром-сть, 1958, № 1, 15—17

Описание (с чертежами) опытного образца АВМ-20 производительностью 20 т в сутки, схема технологич. процесса.

А. Емельянов

#### 41324. Хранение муки в бункерах и система пневматической подачи. Крисси (Bulk flour storage and pneumatic handling systems. Crissey Benj. D.), Baker's Digest, 1957, 91, № 3, 50—52, 77 (англ.)

Рассмотрены основные узлы пневматич. подачи и разгрузки муки при хранении ее в горизонтальных бункерах. По ходу процесса описываются передвижная пневматич. разгрузочная тележка производительностью ~45 кг в мин., подающая муку в бункер, три типа пневматич. конвейеров с трубопроводами различного диам., питательные, распределительные, контролирующие установки и приборы. Приведены фотоснимки отдельных узлов системы.

В. Базарнова

#### 41325. Хлебопекарная способность пшеничной муки нового урожая. Форнакс (Tarwebloem van nieuwe oogst bakt minder vloeiend. Fornax), Consudel, 1957, 14, № 12, 530—531 (гол.)

Сравнительная оценка качества муки урожая 1956 и 1955 гг. в Нидерландах.

К. Герцфельд

#### 41326. Новый химический метод определения клейковины в пшеничной муке. Бьёши (Eine genaue chemische Methode zur Bestimmung des Klebereiweißkomplexes (Klebermenge) im Weizenfeinschrot und im Weizenmehl. Biéchy Theodor), Getriede und Mehl, 1957, 7, № 12, 97—99 (нем.)

В пробирку (50 мл) центрифуги отweighивают 1 г муки, добавляют 20 мл дистил. воды (20°), взбалтывают, добавляют 20 мл 0,1 н.  $NaOH$ , снова взбалтывают и центрифугируют (2000 об/мин) 10 мин. Фильтруют белковый р-р через складчатый фильтр с кизельгуром в эрленмейеровскую колбу (50 мл). 5 мл белкового р-ра вносят пипеткой в пробирку колори-

метра и добавляют 5 мл 0,1 н.  $HCl$  и, после помешивания, 4,5 мл 2%-ного  $NaCl$  и 2,5 мл дистил. воды. Измеряют степень помутнения колориметром Ланге (модель VI). Приведена таблица для пересчета градусов мутности на процентное содержание сухой и сырой клейковины, а также пропись для непосредственного определения содержания сухой клейковины отмытием и высушиванием. См. также РЖХим, 1958, 9618.

А. Емельянов

#### 41327. Применение кукурузной муки в хлебопечении. Ионеску, Ивэнеску, Попеску (Folosirea făinii de porumb la fabricarea pâinii. Ionescu M., Ivănescu M., Popescu S.), Anuarul lucrărilor științ. Inst. agron., 1957, 179—190 (рум.; рез. русск., франц.)

Опытными выпечками хлеба из смесей пшеничной и кукурузной муки показано, что лучшие результаты получаются с пшеничной мукой ≤ 85%-ного выхода при добавлении кукурузной (тонкого помола, ≤ 40%-ного выхода) в кол-ве, не превышающем кол-во отсеянных отрубей.

А. Емельянов

#### 41328. Использование сухого обезжиренного молока и пищевого казеина в хлебопекарной промышленности США. Вольф (Utilisation du lait écrémé sec et de la caséine alimentaire en boulangerie aux Etats-Unis. Wolf C.), Lait, 1956, 36, № 359—360, 687—688 (франц.)

Использование сухого обезжиренного молока (СМ) в хлебопекарной пром-сти США составляло 116 млн. кг, т. е. 42% от его общего потребления. СМ добавляют к тесту в кол-ве 4 вес.% и более. Частичная замена СМ пищевым казеином улучшает выпечку хлеба. Белый хлеб, содержащий 3,3% казеина и 3% СМ, по качеству белка превосходит такой же хлеб, содержащий 12% СМ, и особенно пригоден для питания детей, стариков и лиц, страдающих ожирением.

В. Новикова

#### 41329. О соотношении продуктов, добавляемых в сдобные изделия из взбивного и химически разрыхленного теста. Ротч, Тессмер (Über das Gleichgewichtsverhältnis der Zutaten in mechanisch und chemisch gelockerten Kuchenmassen. Rotsch A., Tessmer E.), Brot und Gebäck, 1958, 12, № 1, 1—4 (нем.)

На основании опытных выпечек установлена новая рецептура для сдобных изделий. При 40% жира (в расчете на муку и крахмал) рекомендуется добавлять 50% яиц; при 70—80% (песочное тесто) ≤ 60%. Молоко добавляют в тесто с содержанием жира ≤ 40%.

А. Емельянов

#### 41330. Неионогенные вещества как эмульгаторы. Стерн (Non-ionic emulsifiers. Sterne F. E.), Canad. Chem. Process., 1957, 41, № 12, 59, 61—62, 64 (англ.)

Классификация, применение в хлебопекарной и фармацевтич. пром-сти.

А. Е.

#### 41331. Новый способ замешивания теста. Гинет (Nouveau procédé de pétrissage. Guinet R.), Techn. meunière, 1957, № 63, 1—2 (франц.)

Для увеличения белизны хлебного мякиша в западной Франции применяют ускоренный способ замешивания теста, краткое описание которого приводится.

А. Емельянов

#### 41332. Автоматизация управления работой агрегата проф. Н. Ф. Гатилина, Членов В. А., Хлебопек. и кондитерск. пром-сть, 1957, № 12, 7—11

Дано описание и схема линии для приготовления ржаного теста с применением бункерных агрегатов, а также схема автоматизации тестопрigотовительного агрегата. Автоматизация управления на Ленинградском хлебозаводе № 12 увеличила производительность агрегатов на 30 т в сутки, улучшила ка-



чество хлеба и позволила сократить кол-во обслуживающего персонала (с 12 до 2 человек).

А. Емельянов

**41333. Механизация обработки и контроля готового хлеба на отборочном конвейере.** Главер, Хей-вигхорст (Product movements robotized by conveyor-selector. Glover John, Havighorst C. R.), Food Engng, 1956, 28, № 8, 44—45, 175 (англ.)

Описана конструкция автоматич. отборочного конвейера для хлеба фирмы Weber Baking Co. Системой движущихся цепей испеченные караваи выгружаются из камеры охлаждения, проходят автоматич. контроль и поступают на упаковочный механизм. Установка работает непрерывно и делает паузы лишь для смены рулонов оберточной бумаги (30 сек.), при заготовлении или при переходе на новые размеры хлеба (~5 мин.). Производительность конвейера ~ 120 завернутых караваев в 1 мин.

М. Серебряков

**41334. Контроль работы альвеографа Шопена.**

Ришли (L'alvéographe Chopin. Contrôle de son fonctionnement. Richely P.), Bull. Ecole meunerie belge, 1957, 19, № 3, 37—42 (франц.)

Показано, что при соблюдении всех прочих условий значения величин, измеряемых на альвеографе Шопена, колеблются в зависимости от кол-ва воздуха, вдвухаемого при помощи резиновой груши для образования пузыри из теста. Установлено также, что результаты показаний гидравлич. манометра (новая модель) несравнимы с показаниями мембранного манометра (старая модель). Предлагаемое устройство (описание и чертеж его приведены) контролирует проведение определений в стандартных условиях.

А. Емельянов

**41335. Метод хроматографии на бумаге и его применение в хлебопечении.** Чинова К. Н., Хлебопек. и кондитерск. пром-сть, 1957, № 12, 15—18

Изложены приемы хроматографии на бумаге применительно к анализу аминокислот и сахаров. Приведены хроматограммы вытяжки из зерна 5-дневного прорастания, автолизатов нормального зерна, проросшего и пораженного клопом-черепашкой, а также хроматограммы распределения сахаров и вытяжки из муки, теста и хлеба. В тесте с добавлением 20% сахарозы и 2% дрожжей после замеса установлено начало инверсии; в выбраженном тесте и хлебе обнаружены сахароза и фруктоза. В тесте с добавлением 7,5% сахарозы и 4% дрожжей непосредственно после замеса найдено значительное кол-во фруктозы; в конце брожения сахарозы не обнаружено. В корке содержится значительно меньше фруктозы, чем в мякише.

А. Емельянов

**41336. Определение коэффициента полезного действия хлебопекарных печей при тепловых испытаниях.** Морозов Н. В., Изв. высш. учебн. заведений. Пищ. технол., 1957, № 1, 105—110

Уточнения методов расчета для составления тепловых балансов хлебопекарных печей.

А. Емельянов

**41337. Бинштык — Познанские наполеонки.** Брунон («Binsztyk». Brunon Philipp), Przegl. piekarn. cukiern., 1957, 5, № 10, 15 (польск.)

Дана рецептура и описан технологич. процесс изготовления пирожных «познанских наполеонков».

З. Фабицкий

**41338. Организация поточного производства карамели за рубежом.** Волкова О. И., Хлебопек. и кондитерск. пром-сть, 1957, № 11, 39—40

**41339. Кристаллизация масла-какао и других жиров.** II. Стеарин пальмоядрового масла и его смеси с маслом какао и молочным жиром. Стейнер

(The crystallization of cocoa butter and alternative fats. II. Palm kernel stearins and their mixtures with cocoa butter and butter fat. Steiner E. H.), J. Sci. Food and Agric., 1956, 7, № 6, 425—436 (англ.)

Приведены результаты исследований термич. характеристик масла-какао и его смесей со стеарином пальмоядрового масла с помощью калориметра (см. часть I) с целью изучения кристаллизационных свойств смесей в сравнении с натуральным маслом-какао. Стеарин пальмоядрового масла был получен выпрессовыванием из последнего и испытывался с т. пл. от 31 до 38°. Принимая процентное содержание жидкой фазы как меру пластичности жиров констатируется что при ~20° большинство исследованных жиров по твердости близко к маслу-какао. Шоколад на сплав их с маслом-какао может иметь удовлетворительную твердость при добавлении в кол-ве 10% от общего жира. Лучшие результаты получаются при применении пальмоядрового стеарина в молочном шоколаде, содержащем 30% молочного жира (от общего кол-ва жира). Шоколадные массы с добавлением пальмоядрового стеарина должны темперироваться дольше и при более низкой т-ре, чем на натуральном масле-какао, в присутствии молочного жира т-ра темперирования должна быть еще снижена. Часть I см. РЖХим, 1956, 76743. М. Антокольская

**41340. Молочная крошка.** Сондерс (Structure of milk crumb. Saunders James), Chemistry and Industry, 1957, № 2, 53—53 (англ.)

Установлено, что при произ-ве молочной крошки образуются комплексы сухого молока с тертым какао и сухого молока с сахарозой за счет групп, способных редуцировать  $K_3Fe(CN)_6$ , участвующих в поглощении влаги. Какао тертое и сахароза комплексов не образуют. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 30587. В. Никифорова

**41341. Производство шоколада.** Блак (Wie wird Schokolade hergestellt? Black H.), Ernähr.-Umschau, 1957, 4, № 6, 126—128 (нем.)

Описаны основные процессы. В. Реутов

**41342. Формование шоколада.** Вейногст (Het spuiten of vormen van chocolade. Wijnoogst H. C. J.), Consudel, 1957, 14, № 12, 528—529 (гол.)

Описаны дозаторы, применяемые в шоколадном произ-ве. К. Г.

**41343. Производство молочного шоколада.**— (De fabricage van melkchocolade.—), Cacao, chocolade, suikerwerken, 1957, 25, № 11, 423—433, 462 (гол.)

Молочный шоколад (МШ), изготовленный на сухом молоке распылительной сушки, имеет хороший молочный вкус, исчезающий при хранении; для достижения нормальной вязкости массы требуется увеличение кол-ва масла какао. МШ на сухом молоке вальцевой сушки имеет менее тонкий, но более устойчивый вкус и может содержать меньше масла какао. Сухое молоко в блоках, выпускаемое с влажностью ≤ 3%, пригодно для произ-ва МШ, придает ему устойчивый вкус и требует меньшего кол-ва масла какао, чем с молоком распылительной сушки. Рекомендуемая рецептура МШ, в кг: бобов Цейлон 6, Ариба 3, Тринидад 3, Гренада 2, в меланжере добавляют 16 сухого цельного молока, 34 сахара, 10 масла какао, 10 г ванили и 5 г ванилина, после вальцевания обрабатывают 72 часа на коншировании при 65°. Молоко в блоках измельчают и месят в вакуум-мешалке с половинным кол-вом сахара и течение 30 мин., вносят остальное кол-во сахара и масла какао; введением 0,5% лецитина можно уменьшить расход масла какао. К. Герцфельд

**41344. Мыльный привкус в «белых» шоколадных конфетах.** Уитли, Смит («Soapiness» in «whi-

te» chocolate candies. Witlin Bernard, Smyth Robert D.), Amer. J. Pharmacy, 1957, 129, № 4, 135—142 (англ.)

В США выпускают так называемый «белый» шоколад, содержащий масло какао, гидрированные растительные масла, сухое молоко, цельное и обезжиренное, лецитин и красители. При хранении продукт приобретает мыльный привкус. Развитие привкуса обусловлено деятельностью грамположительного спорообразующего *Bacillus firmus*, продуцирующего липазу, катализирующую расщепление жиров с образованием жирных к-т. Продукт, не имеющий мыльного привкуса, не проявляет липолитич. активности.

Т. Ермакова

41345. О хроматографическом определении крахмальной патоки в пищевых продуктах. Тейфель, Грейнер (Zum papierchromatographischen Nachweis von Stärkesirup in Lebensmitteln. Täufel K., Greiner A.), Stärke, 1956, 8, № 9, 223—227 (нем.)

Установлено, что при помощи хроматографии на бумаге возможно качеств. и колич. определение олигосахаридов в крахмальной патоке и ее присутствия в желе, мармеладе, сиропах, искуств. меде и других продуктах. Колич. определение возможно с точностью в 5—10%, путем сравнения интенсивности пятен со стандартными хроматограммами продуктов с известным составом. Крахмальная патока и мальц-экстракт содержат по существу одинаковые олигосахариды, но присутствующая в мальцэкстракте в ничтожных кол-вах сахароза может служить признаком, указывающим на добавление к патоке мальц-экстракта.

Н. Баканов

41346. Зависимость стойкости жележных конфет от способа их производства. Клей (Proper jelly crystallization adds shelf life. Clay Clifford), Candy Ind., 1957, 109, № 7, 41, 43 (англ.)

Для повышения стойкости жележных конфет рекомендуют при непрерывном перемешивании медленно вводить р-р агара в уваренную и охлажденную до 54—60° фруктово-сахарную массу. Изделия, изготовленные из плохо промытого агара, темнеют на свету, что объясняют присутствием на поверхности агара микроскопич. йодо-содержащих диатомей. Описан способ приготовления жележных конфет с гуммиарабиком. Последний измельчают и растворяют. Конфетную массу обрабатывают в автоклаве для снижения вязкости. При этом железирующая способность сохраняется, а процесс варки жележных масс облегчается. После обработки массы активированным углем и фильтрования ее сгущают выпариванием при атмосферном давлении, а затем в вакуум-аппарате.

В. Никифорова

41347. Технология изготовления маршмеллоу. Клей (Notes on the technology of marshmallow making. Clay Clifford), Confect. Manufact., 1957, 3, № 4, 148—150 (англ.)

Основные указания по технологии произ-ва маршмеллоу. Кратко описан способ непрерывного сбивания массы. Приведены рецептуры и способы изготовления размазного и отливного (в крахмал) маршмеллоу.

В. Реутов

41348. Производство ликерных корпусов конфет. Левицкий (Výroba likérových vloček. Levitský Boris), Průmysl potravin, 1955, 6, № 9, 453—455 (чешск.)

41349. Сырье для производства некристаллизующихся конфет. Берман (Balance sugars to produce grain-free caramels. Berman Matthew), Candy Ind., 1957, 109, № 8, 7—8 (англ.)

Обсуждается назначение составных частей рецептуры (сахара, кукурузной патоки, инвертного сахара, молока и жира) при изготовлении жевательных

конфет. В качестве жира могут быть использованы: сливочное, кокосовое, подсолнечное масла и гидрогенизированный жир. При замене сливочного масла кокосовым или другим жиром добавляют вкусовые в-ва и соль для компенсации натурального вкуса сливочного масла. Добавление молочных продуктов положительно влияет на стойкость и вкус изделия. Рекомендуют введение в жевательные конфеты фреппа или лецитина.

В. Никифорова

41350. Сравнение методов определения влажности конфет. Дьёрбиро (Fondant nedvességtartalom meghatározási módszerek kritikai vizsgálata. Győrbiró Károlyné), Elelm. ipar, 1956, 10, № 10-12, 298—302 (венг.; рез. русск., нем., англ.)

Определением влажности конфет сушкой, по стандарту (MNOSZ 9447-54) и с реактивом Фишера показано, что все 3 метода являются достаточно точными для цехового контроля, причем последний требует наименьшей затраты времени.

В. Никифорова

41351. Витаминизация кондитерских изделий. Шепп (Die Vitaminierung von Süßwaren. Schapp), Zucker- und Süßwaren-Wirtsch., 1957, 10, № 21, 881—883 (нем.)

Рассмотрены вопросы витаминизации пищевых продуктов и, в частности, кондитерских изделий. Целесообразно витаминизировать кондитерские изделия, особенно шоколад, который имеет не только вкусовое значение, но и является незаменимым концентратом для экспедиций и войск. Необходимо учитывать возможность разрушения части некоторых из добавляемых витаминов и утраивать дозу витаминов для изделий, которые предполагается хранить 3 месяца. Освещены действующие в Швейцарии положения о витаминизации пищевых продуктов. Кратко описаны способы и условия внесения препаратов витаминов.

В. Грживо

41352. О применении фенольных антиоксидантов для кондитерских изделий. Воскобойникова М. Г., Крейтор Л. А., Грюнер В. С., Хлебопек. и кондитерск. пром-сть, 1957, № 11, 24—25

Установлена целесообразность применения антиоксидантов фенольного типа (бутилоксилолуола и бутилоксианизола) для повышения стойкости жиросодержащих кондитерских изделий.

Г. Н.

41353. Унификация методов анализа для кондитерской промышленности. Ниман (Vereinheitlichung der Analyse-Methoden für die Süßwaren-Industrie. Nieman C.), Zucker- und Süßwaren-Wirtsch., 1957, 10, № 21, 878—880 (нем.)

Информация о 4-м совещании экспертной комиссии Международной ассоциации кондитеров, состоявшемся в октябре 1957 г. в Висбадене, по вопросу об унификации методов анализа сырья и готовых изделий кондитерского произ-ва.

В. Грживо

41354. Качество сортов яблок, планируемых для насаждения в Сербии. Никшич (Kvalitet plodova rejoniranih sorata jabuka. Nikšić Milorad), Tehnika, 1957, 12, № 9, Prehranbena ind., 11, № 9, 138—141 (сербо-хорв.; рез. англ.)

На основе агротехнич. и технологич. сортоиспытания для насаждений в Сербии в первую очередь (45,7% от всех насаждений) намечаются десертные сорта яблок: Джонатан, Лондон Леппинг, Золотой Делисьез и Красный Делисьез. Указанные сорта яблок соответственно содержат сахара 14,6—15,0, 10,7—13,4, 10,6—13,2 и 10,5—13,0%, к-т 0,47—0,53, 0,37—0,41, 0,19—0,34 и 0,18—0,23%. Во вторую очередь рекомендуются сорта пониженного вкусового качества, но богатые сахарами и к-тами: Будимка, Бобовек, Батулен, соответственно содержащие сахара 11,5—12, 9,1—9,8 и 8,9—9,5% и к-т 0,25—0,30, 0,27—0,32 и 0,38%. В третью очередь (17% от всех насаж-



дений) рекомендуются различные сорта Ренетов со средним содержанием сахаров 9,3—10,5% и к-т 0,37—0,54%.

**41355. Содержание каротина в бананах. Бернетт-Мотта, Мотта** (A banana e sua riqueza em caroteno. Burnett Motta Irene, Motta Salatiel, Engenharia e quim., 1957, 9, № 1, 1—22 (порт.; рез. англ.)

Изучена пищевая ценность бананов. Особое внимание обращено на содержание в них  $\beta$ -каротина (I). Приведены результаты определения содержания I в нескольких сортах бананов, которые могут быть хорошим источником витамина A. Отмечено, что 4 банана содержат  $\sim 2$  мг I (66% суточной потребности человека).

**41356. Химический состав и технологическое испытание плодов земляничного дерева (Arbutus unedo L.). Причевич, Никетич** (Sastav i tehnološka upotrebljivost ploda maginje (Arbutus unedo L.). Crnčević Vlastimir, Niketić Gordana), Tehnika, 1957, 12, № 8, Prehranbena ind., 11, № 8, 122—125 (сербо-хорв.; рез. англ.)

Изучены хим. состав и технологич. свойства плодов дикорастущего земляничного дерева, широко распространенного на морском побережье Югославии. Средний вес плодов 4,5 г, содержание семян 2,5—3%. Хим. состав плодов (в %): влажность 68,5, сухого в-ва 31,5, золы 0,75, к-т 0,65, инвертного сахара 14,1—14,9, фруктозы 8,7, глюкозы 6,39, сахарозы 0, пектина 0,53, дубильных в-в 0,5, аскорбиновой к-ты 174,2 мг%, pH сока 5,1; отношение кол-ва сахара к кол-ву кислоты 23,1:1. Джем из плодов земляничного дерева и из смеси их с яблоками имеет хорошее качество.

**41357. О влиянии обмолота и лущения на твердость зеленого горошка, определяемую текстурометром. Гутшмидт, Клоц** (Über den Einfluss des Dreschens und Löchtens auf die Texturemeterwerte grüner Erbsenkörner. Gutschmidt J., Klotz W.), Industr. Obst- und Gemüseverwert., 1957, 42, № 19, 449—454 (нем.; рез. англ., франц., итал.)

Исследовано изменение твердости (Т) зеленого горошка «Зальцмондский зеленый» до и после обработки на молотилке и лущильной машине сравнительно с ручной обработкой стручков. При этом изменяли скорость лущения и брали горошек в разной стадии зрелости. Влияние обмолота изучали еще на 4 сортах горошка. Найдено, что величины Т (измеряемые текстурометром) уменьшаются при обмолоте и лущении, причем степень уменьшения Т зависит от стадии зрелости горошка и скорости лущения. Для получения горошка высокого качества и сохранения твердости при его обработке требуется тщательное регулирование молотилок и лущильных машин. При этом следует сравнивать величины Т горошка, лущенного вручную, с Т горошка машинной обработки. А. Емельянов

**41358. Определение химическими методами степени остроты лука и чеснока по содержанию в них летучих редуцирующих веществ. Фарбер** (The chemical evaluation of the pungency of onion and garlic by the content of volatile reducing substances. Farber Lionel), Food Technol., 1957, 11, № 12, 621—624 (англ.)

Опытами со свежими и сушеными образцами найдено, что определение содержания летучих редуцирующих в-в (ЛРВ) может быть использовано для колич. выражения степени остроты лука и чеснока. Определение следует проводить в строго определенных условиях, так как полученные результаты зависят от длительности аэрации, величины навески и конц-ии щел. р-ра перманганата. Кипячение воды вытяжки сушеного лука и чеснока значительно ослаб-

ляет свойственный им характерный аромат и понижает содержание ЛРВ. Присутствие в образце  $SO_2$  в кол-ве 25 мг/кг легко обнаружить по резкому возрастанию содержания ЛРВ в случае подкисления навески. Приведена фотография прибора для определения ЛРВ.

**41359. Применение определения удельного веса для оценки качества сахарной кукурузы. Крофорд, Гулд** (Application of specific-gravity techniques for the evaluation of quality of sweet corn. Crawford Thomas M., Gould Wilbur A.), Food Technol., 1957, 11, № 12, 642—647 (англ.)

Показано, что определение уд. веса зерен является надежным объективным методом оценки качества свежей, замороженной и консервированной сахарной кукурузы. При определении уд. веса свежих зерен рекомендуют пользоваться методикой взвешивания 2,7 кг образца на воздухе и в воде с точностью до 7 г. При определении уд. веса замороженной или консервированной кукурузы рекомендуют для взвешивания брать навеску 100 г с точностью до 0,01 г. Показана корреляция между найденным уд. весом, влажностью зерен, содержанием нерастворимых в спирте в-в и консистенцией кукурузы.

**41360. Активность аскорбиназы некоторых овощей и изменение содержания в них l-аскорбиновой и дегидроаскорбиновой кислот при кратковременном хранении. Мак-Комбс** (Ascorbic acid oxidase activity of certain vegetables and changes in the content of reduced and dehydroascorbic acid during shelf-life. McCombs C. L.), Food Res., 1957, 22, № 5, 448—454 (англ.)

Изучено изменение содержания l-аскорбиновой и дегидроаскорбиновой к-т под влиянием окислительных ферментов при хранении кольраби, колларда, мангольда, лиственной и кочанной капусты и тыквы. Овощи хранили в течение 4—6 дней при 13° и относительной влажности воздуха 75—80%. Все овощи в момент сбора содержат значительное кол-во дегидроаскорбиновой к-ты. Во время хранения овощей происходит дальнейшее нарастание ее содержания и понижение общего содержания аскорбиновой к-ты; исключение составляет мангольд и кольраби, в которых общее содержание аскорбиновой к-ты увеличивается при хранении. Наибольшая активность аскорбиназы найдена в тыкве и наименьшая — в кольраби и мангольде. Библ. 22 назв.

**41361. Хранение картофеля в специализированных хранилищах с принудительной вентиляцией. Пармантье** (La conservation des pommes de terre en magasins ventilés mécaniquement. Parmentier P.), Génie rural, 1957, 50, № 12, 483—488 (франц.)

Описано устройство применяемых в Нидерландах наземных картофелехранилищ с принудительной вентиляцией, передвижными установками для нагревания и охлаждения воздуха, с механизированной загрузкой и разгрузкой. Показаны различные варианты размещения закровов для картофеля. В течение одной недели после загрузки в картофелехранилище поддерживают т-ру 6—10°, затем на весь последующий период хранения понижают до 4°. Относительная влажность воздуха в хранилище 90%.

**41362. Термостатическое регулирование температуры при перевозке скоропортящихся продуктов в изотермических вагонах, охлаждаемых льдом. Мак-Киллоп, Моррис, Барджер** (Thermostatic control for fresh perishables in ice-refrigerated railroad cars. McKillop A. A., Morris L. L., Barger W. R.), Industr. Refrig., 1957, 133, № 5, 15—18, 52 (англ.)

Проведены эксплуатационные испытания различных изотермич. вагонов, загруженных молодым кар-

тофелем и недозревшими томатами. Наряду со стандартными вагонами США, снабженными вентиляторами, испытаны вагоны с дополнительным оборудованием в виде самозакрывающихся заслонок у окон и терморегулятора, управляющего вентилятором и заслонками. Применение указанного недорогого терморегулятора улучшает эксплуатационные качества стандартного изотермич. вагона, применяемого для перевозки плодов и овощей, снижает расход льда и электроэнергии. С. Светов

41363. Изучение влияния относительной влажности и скорости циркуляции воздуха на хранение плодов. Часть III. Результаты опытов по хранению и дозреванию плодов после уборки. Гак (Contribution à l'étude de l'influence de l'humidité relative et de la vitesse de circulation de l'air sur le comportement des fruits cueillis. Chap. III. Résultats des essais de conservation et de maturation de fruits cueillis. Gac A.), Rev. gén. froid, 1956, 33, № 7, 763—774 (франц.)

Описание и результаты опытов по хранению садовой земляники сорта «Сюрприз рынка» и винограда «Мускат гамбургский». Хранение проводили при 0°, относительной влажности воздуха 65, 80 и 98% и при скорости циркуляции воздуха 4 и 9 л/мин. В процессе хранения наблюдали за состоянием ягод, определяли интенсивность выделения CO<sub>2</sub>, потерю в весе, состояние плодоножки земляники и гребней винограда, а также вкус, запах, консистенцию и цвет ягод. Приводится цифровой и графич. материал, характеризующий изменения соответствующих показателей. Установлено, что потери в весе при относительной влажности 80 и 98% почти одинаковы, но они явно больше при влажности 65%, особенно в случае более быстрой циркуляции воздуха. Для земляники возможно хранение до 6 дней, после чего быстро развивается порча, особенно во влажной атмосфере. Виноград хорошо сохранялся на протяжении 28 дней опыта при относительной влажности ≤ 80%. Отмечены преимущества хранения винограда при 0° перед хранением при 5—10°. Предыдущую часть см. РЖХим, 1958, 2949.

В. Гржиwo

41364. Влияние температуры и продолжительности хранения на качество замороженных продуктов. VIII. Органолептическая оценка замороженных земляники, малины и персиков. Гуаданьи (Time-temperature tolerance of frozen foods. VIII. Organoleptic evaluation of frozen strawberries, raspberries and peaches. Guadagni D. G.), Food Technol., 1957, 11, № 9, 471—476 (англ.)

Исследуемые образцы замороженных плодов хранили при -7°, -9°, -12°, периодически проверяя их качество и сравнивая его с контрольными образцами, хранящимися при -29°. Приведены кривые дегустационной оценки образцов. Показано, что при -7° качество замороженной земляники и малины ухудшается значительно быстрее, чем при -9°. В последнем случае наблюдаются расхождения в органолептической оценке образцов. Для замороженных персиков отмечается резкое ухудшение окраски образцов, хранившихся при -7°. Вкус и окраска персиков, хранившихся при -12°, изменяются более медленно и равномерно. Сообщение VII см. РЖХим, 1958, 37903.

Т. Сабурова

41365. Послеуборочное дозревание и его влияние на органолептические свойства и стойкость при хранении в холодильнике персиков сорта Хале. Пома-Треккани, Больцани, Перротти (Prematurazione e influenza sullo sviluppo delle caratteristiche organolettiche e sulla durata di conservazione di pesche cv. «J. H. Hale» refrigerate. Poma-Treccani C., Bolzani P., Perrotti G. L.), Riv. ortoflo-

rofrutticoltura ital., 1957, 41, № 5-6, 269—293 (итал.; рез. англ.)

В 1954 и 1955 гг. в Милане проведены опыты по определению влияния послеуборочного дозревания при 22—24° перед закладкой плодов в холодильник на изменение органолептических свойств и хим. состава плодов и длительность возможного срока хранения. Срок хранения установлен в 1954 г. 14—17 и в 1955 г. 12—14 дней, считая до начала понижения органолептических свойств плодов. До начала повреждения мякоти длительность хранения в 1954 г. 22—25 дней, в 1955 г. 20—22 дня. Выявлено положительное влияние послеуборочного дозревания в течение 2 дней перед закладкой в холодильник на развитие органолептических свойств персиков Хале. Послеуборочное дозревание в течение 2 дней не сокращает возможного срока хранения, в то время как в течение 3 и 4 дней сокращает его. Б. Соколов

41366. Хранение яблок в Австралии. Робертсон, Мартин (Apple storage in Australia. Robertson R. N., Martin D.), J. Austral. Inst. Agric. Sci., 1957, 23, № 3, 183—188 (англ.)

Обзор существующих методов холодильного хранения яблок в Австралии. Отмечается быстрое увеличение кол-ва небольших складов емк. 72—360 м<sup>3</sup>, расположенных в районах выращивания яблок. Склады охлаждаются циркуляцией воздуха, охлаждаемого малогабаритными холодильными установками. В зависимости от сорта хранящихся яблок т-ра склада — от -1 до 2°. Лежкость яблок обуславливается строением клеточной ткани плода. Лучше всего хранятся плоды средней величины с большим числом клеток малого размера. Для борьбы с загаром рекомендуют обертывать плоды в бумагу, промасленную или пропитанную дифениламином. Наилучшие результаты дает газовое хранение яблок при пониженном содержании O<sub>2</sub> и CO<sub>2</sub>. Библ. 12 назв. Т. Сабурова

41367. Влияние застывки ящиков полиэтиленом на развитие загара, твердость, потерю в весе и порчу при хранении яблок из Восточных районов. Харденберг, Сигелман (Effects of polyethylene box liners on scald, firmness, weight loss, and decay of stored eastern apples. Hardenburg R. E., Siegelman H. W.), Proc. Amer. Soc. Hortic. Sci., 1957, 69, 75—83 (англ.)

Изучено влияние на сохраняемость яблок застывки ящиков пакетами из полиэтиленовой пленки различной толщины с последующим горячим заклеиванием полиэтиленового пакета или без такового. Опыты проводили с пятью сортами яблок, полученных из Белтсвилла (Мэриленд). Опытные образцы хранили при -0,5° в течение 4—6 месяцев. Оценку качества образцов производили непосредственно после изъятия из холодильной камеры и через 5—6 дней хранения при 21° и относительной влажности воздуха 45—50%. Применение полиэтиленовых пакетов значительно снижает потери в весе плодов при их хранении, замедляет процесс дозревания и уменьшает развитие загара. Наилучшие результаты получаются при одновременном индивидуальном завертывании плодов в промасленную бумагу. В зависимости от качества и толщины полиэтиленовой пленки в закупоренных пакетах обнаружено 8—15% O<sub>2</sub> и 3—5% CO<sub>2</sub>. Применение полиэтиленовых пакетов без заклеивания положительных результатов не дает и в некоторых случаях увеличивает заболеваемость яблок загаром. Противоречивые результаты, получаемые при изучении влияния застывки ящиков полиэтиленовой пленкой, зависят от качества пленки. Т. Сабурова

41368. О процессе дозревания груш Пасс-крассан при различных температурах. Ульрих, Полен (Sur la physiologie de la maturation des poires Passe



Crassane, à diverses températures. Ulrich R., Paulin A.), Compt. rend. Acad. agric. France, 1957, 43, № 2, 78—81. Discuss., 81—82 (франц.)

Установлено, что груши Пасс-крассан из района Парижа лучше созревают при 18°, если они предварительно выдержаны в течение 15 недель при 0°. Груши района Ла-Реоль созревают при 4°, предварительное выдерживание на холоду для них не существенно. Применение этилена обеспечивает созревание при 18° без предварительного выдерживания на холоду. С. Чернышева

**41369. Хранение бананов. Влияние на процесс созревания чередующегося изменения окружающих условий. Экспериментальное определение основных характеристик партии бананов. Цалпаторос** (Conservation des bananes. Signification des traitements alternés assortis de pauses d'immobilité de l'ambiance. Détermination expérimentale des caractéristiques fondamentales d'un lot de régimes de bananes quelconque. Tsaltapourous Alexandre), С. г. Acad. sci., 1957, 245, № 20, 1746—1749 (франц.) Для повышения однородности степени зрелости партию бананов следует хранить, последовательно охлаждая или понижая окружающую т-ру, чередуя периоды указанных воздействий с периодами отсутствия внешних термич. воздействий. При правильно выбранном температурном режиме хранения наступает равновесие и т-ра партии бананов остается постоянной, что позволяет достигнуть равномерной степени зрелости плодов всей партии. Т. Сабурова

**41370. Хранение продуктов в магазинах США. Льюис** (Maintaining produce quality in retail stores. Lewis William E.), Agric. Handl. U. S. Dept. Agric., 1957, № 117, 30 pp., ill. (англ.)

Обобщен опыт розничной торговой сети США по хранению в магазинах свежих плодов, овощей и других продуктов растительного происхождения, рекомендованы оптимальные условия, обеспечивающие сохранение их качества. С. Елманов

**41371. Стерилизация методом облучения яблок, нарезанных ломтиками. Гиллис, Нелсон, Стейнберг, Милнер, Нортон, Морган** (Radiation sterilization of apple slices. Gillies R. A., Nelson A. I., Steinberg M. P., Milner R. T., Norton H. W., Morgan Bruce H.), Food Technol., 1957, 11, № 12, 648—651 (англ.)

Изучено влияние степени зрелости, способа подготовки и последующего хранения на качество яблок, нарезанных ломтиками и подвергнутых стерилизации различными дозами γ-лучей. Наилучшие результаты получены при немедленной переработке снятых с дерева вполне зрелых яблок. Рекомендуемый метод переработки: бланширование в течение 3—3½ мин. нарезанных ломтиками яблок в кипящем 12%-ном сахарном сиропе, подкисленном лимонной к-той (рН 4.0), с добавлением 0.2% Са в виде растворимой соли, расфасовка в металлич. консервные банки с применением вакуумупорки, охлаждение и облучение γ-лучами (доза 0.5·10<sup>6</sup> фэр). В течение 6 месяцев хранения при 24° яблоки хорошо сохраняют свое качество. Пирог с начинкой, изготовленной из облученных яблок, мало отличается от контрольных образцов. Облучение яблок после изготовления из них начинки никаких преимуществ не дает. Т. Сабурова

**41372. Опыт холодильного транспортирования и хранения греческого винограда. Хас, Немитц** (Kühltransport- und Kalltagerversuch mit griechischen Weintrauben. Haas W., Nemitz G.), Kältetechnik, 1957, 9, № 12, 380—387 (нем.; рез. англ., франц.)

Описан контейнер системы Коранидиса с холодильной установкой на 4000 ккал/час, способной поддерживать т-ру —4° при окружающей т-ре 32°. Пере-

возка винограда в течение 3 недель в контейнере с последующим хранением 5—6 недель при низкой, а затем несколько дней при обычной т-ре не вызывает заметного ухудшения качества. Г. Валушко

**41373. Сушка и замораживание картофеля.**— (Potato drying and freezing expand.—), West. Canner and Packer, 1957, 49, № 13, 21—26, 29 (англ.)

Описан процесс произ-ва картофельных сухих концентратов и замороженных полуфабрикатов и готовых кулинарных изделий на 3-дах Северо-Запада США. 3-ды выпускают замороженный жареный ломтиками картофель, замороженное гранулированное картофельное пюре, сушеное картофельное пюре, картофельную муку, сушеный картофель. Т. Сабурова

**41374. Типизированные предприятия, выпускающие картофель, жареный ломтиками.**— (4 plants typify western operations.—), West. Canner and Packer, 1957, 49, № 13, 15—16 (англ.)

Описание типизированных 3-дов с высокой степенью механизации, принадлежащих четырем компаниям, выпускающим в США картофель, жареный ломтиками. Потребление его в США составляет 1.8 кг в год на человека. Одновременно 3-ды выпускают сухие завтраки из кукурузы, жареные соевые орехи. Т. Сабурова

**41375. Проектирование и организация пунктов по переработке плодов и овощей. Стефанович** (Neka zapažanja i iskustva o projektovanju pogona za preradu voća i povrća. Stefanović Ratimir), Tehnika, 1957, 12, № 4, Prehranbena ind., 11, № 4, 53—58 (сербо-хорв.; рез. франц.)

Необходима организация пунктов простейшей переработки плодов и овощей непосредственно в районах произ-ва сырья, что особенно важно при отсутствии хороших путей сообщения. Предполагают таким способом заготавливать полуфабрикаты для пищевой пром-сти, а также производить на местах мармелад и сушить плоды, овощи и лекарственные травы. Т. Сабурова

**41376. Защита тары для хранения сульфитированных плодов и овощей. Маутнер** (Zaštita rezervoara za sulfitirano voće i povrće. Mautner Mihailo), Tehnika, 1957, 12, № 5, Prehranbena ind., 11, № 5, 69—70 (сербо-хорв.; рез. англ.)

Для защиты от разрушающего воздействия SO<sub>2</sub>, органич. к-т и сахаров дощники из бетона, камня или кирпичной кладки рекомендуют покрывать внутри составом, содержащим битум № 5, канифоль и парафин, плавящийся при 47—56°, или составом из битума и гашеной извести, или чистым битумом № 4 или № 5 с т-рой плавления > 70°. Металлич. (стальные) резервуары рекомендуют покрывать составом из битума № 5, технич. пчелиного воска и парафина. Деревянные чаны покрывают бакелитовым лаком, применяя в качестве наполнителя каолин, мелкий песок, глину, древесную пыль или сухие древесные опилки. Для ускорения сушки лака рекомендуют добавлять 8—10% HCl (уд. в. 1.19). Т. Сабурова

**41377. Опыты по бланшированию овощей для консервирования, сушки и замораживания нагреванием током высокой частоты. Грешнер** (Versuche zum Blanchieren von Gemüse mit hochfrequentem Erhitzungsverfahren für die Dosen-, Trocken- und Gefrierkonservierung. Gröschner E.), Nahrung, 1957, 1, № 2, 148—168 (нем.; рез. англ., франц., русск.)

Описаны опыты по применению высокочастотного (ВЧ) бланширования при переработке белокочанной, краснокочанной и цветной капусты, моркови, кольраби, сельдерея, сахарной свеклы, зеленой фасоли. Опыты проводили применительно к замораживанию овощей, расфасованных в картонные коробки и в целлофановые мешочки по 300—350 г. В качестве источ-

ника ВЧ-тока использовали генератор постоянного напряжения, 75 Мгц, 1,0 кет; в большинстве опытов расстояние между электродами составляло 80—85 мм. При применении волн длиной 15 м были получены неудовлетворительные результаты вследствие образования искры; хорошие результаты были получены при использовании волн длиной 3—6 м. Пробами на каталазу и пероксидазу установлено, что инактивация этих ферментов достигается при условии нагрева продукта до  $t_{-ры} \geq 85^\circ$ . Приведены данные продолжительности ВЧ-бланширования для различных овощей (60—95 сек. в зависимости от вида и сорта). Возможно достичь уменьшения длительности бланширования при применении генератора большей мощности. Овощи, бланшированные с помощью ВЧ-нагревания, не изменяли цвета, вкуса, запаха и консистенции. Потери аскорбиновой к-ты при ВЧ-бланшировании для различных видов капусты составляли от 6 до 20% и были значительно ниже, чем при водяном или паровом бланшировании. Нужный эффект достигался при ВЧ-бланшировании в 1,5—2,5 раза быстрее, чем при обычных способах. Приведены соображения о возможных направлениях по использованию ВЧ-токов в пищевой пром-сти.

В. Гржиwo

41378. Переработка томатов в Италии. Гус (Italian tomato products. Goose Peter G.), Food, 1958, 27, № 316, 17—21 (англ.)

Описаны принятые в Италии методы произ-ва консервированных цельных очич. томатов, томат-пасты и томатного сока с указанием сортов томатов, наиболее подходящих для каждого данного вида переработки.

Т. Сабурова

41379. Влияние условий переработки на химический состав консервированных бататов. Артур, Мак-Лемор (Effects of processing conditions on the chemical properties of canned sweet potatoes. Arthur Jett C., Jr, McLemore T. A.), J. Agric. and Food Chem., 1957, 5, № 11, 963—967 (англ.)

Бататы двух сортов (хранившиеся при  $16^\circ$  в течение 1—5 месяцев) мыли, подвергали щел. очистке в 10 или 20%-ном р-ре щелочи в течение 6 мин. при 99 или  $105^\circ$  с предварительным нагреванием клубней в воде 35 мин. при  $50^\circ$  или без нагревания. Очищенные, нарезанные бататы укладывали в банки № 2, заливали водой или горячим ( $82-87^\circ$ ) сиропом, содержащим 18, 25 или 35% сахара, экстаустировали 4 мин. при  $93^\circ$ , укупоривали, стерилизовали при  $121^\circ$  в течение 50, 70 или 90 мин. Готовые консервы хранили при  $16^\circ$  и через месяц производили их оценку. Способ консервирования не влияет на содержание в бататах  $\beta$ -каротина. Содержание аскорбиновой к-ты не зависит от конц-ии заливочного сиропа, но уменьшается с повышением конц-ии щелочи при очистке и увеличении длительности стерилизации. При стерилизации консервов происходит частичное осахаривание крахмала, содержащегося в клубнях. На вес плодов способ консервирования не влияет.

Т. Сабурова

41380. Изучение плодов, консервированных сахаром: консервов, желе и варенья. Фео-Сантана (Contribución al estudio de frutas conservadas por azúcar: conservas, jaleas y mermeladas. Feo Santana Luisa Amelia), Rev. sanidad y asist. social, 1956, 21, № 3-4, 191—215 (исп.)

Приведен состав некоторых плодов, описаны методы консервирования, в частности консервирования с помощью сахара, дано подробное определение консервов, желе и варенья, приведены выдержки из регламентов некоторых стран, описаны способы определения в них содержания растворимых и нерастворимых в-в, кислот и золы и приведены результаты их анализа. Изделия, приготовленные из 55 ч. сахара и 45 ч. плодов (пропорция оптимальная для желирования), содержат  $\geq 65\%$  растворимого сухого в-ва, что регламентами многих стран принято за необходимый минимум (в чилийском же регламенте 60%). Из 64 проб (39 проб варенья, 13 проб желе и 12 проб консервов)  $\geq 65\%$  растворимых сухих в-в содержали: 66,66% проб консервов, 46,55% проб желе и 56,41% проб варенья; и 60% растворимых сухих в-в содержали: 91,66% проб консервов, 92,30% проб желе и 82,05% проб варенья. В регламенте на пищевые продукты предлагают разграничить понятия желе, варенье и консервы и минимально допустимым считать содержание 65% растворимых сухих в-в.

Г. Логинова

41381. Консервирование вишен. Джексон (Quelques considérations sur le travail des conserves de cerises. Jackson G.-A.), Rev. conserve France et Union franç., 1957, № 7, 34, 37 (франц.)

Для улучшения консистенции рекомендуется перед консервированием выдерживать вишни в течение 12 час. при  $t_{-ре} \leq 18^\circ$ , а еще лучше при  $1^\circ$  или в ледяной воде, к которой может быть добавлен кальций для уплотнения мякоти плодов, однако целесообразнее хранить вишню во влажном охлажд. воздухе, в особенности без плодоножек. Рекомендуется сортировка вишен на два калибра, бланширование вишен с косточками во избежание сморщивания плодов при заливке конц. сиропом, предварительный нагрев до  $70^\circ$  в центре банки с последующей мгновенной стерилизацией, обеспечивающей достижение в центре банки  $80-82^\circ$  для кислых вишен и  $85^\circ$  для сладких. Внешний вид темноокрашенных вишен можно улучшить добавлением небольших доз аскорбиновой к-ты, что, однако, ухудшает окраску красных вишен. Обращается внимание на вредное влияние присутствия следов солей Fe, Pb, Cu, Al и Sn на цвет консервированной вишни. Стойкость консервов при  $0-3^\circ$  практически полная, при  $t_{-ре} 10-12^\circ$  удовлетворительная и весьма кратковременная при  $20^\circ$ .

В. Гржиwo

41382. Влияние кислотности на степень потемнения при хранении консервированных долек грейпфрута. Хаггарт, Уэнзел, Мур (Relation of acidity to variation in browning of canned grapefruit sections during storage. Huggart R. L., Wenzel F. W., Moore E. L.), Food Technol., 1957, 11, № 12, 638—641 (англ.)

Изучена зависимость между физ.-хим. показателями консервированных в сахарном сиропе долек грейпфрута и степенью их потемнения при длительном хранении (6, 10 и 14 месяцев) при  $32^\circ$ . В исследуемых образцах определяли цвет долек, кислотность, содержание растворимых сухих в-в, содержание аскорбиновой к-ты, pH, отношение кол-ва сахара к кол-ву к-ты; вес плодов в банке; величину незаполненного пространства и вакуум в банке. Найдено, что наибольшему потемнению подвержены образцы с высокой кислотностью и низким значением pH и образцы с пониженным отношением кол-ва сахара к кол-ву к-ты. При равных величинах этого отношения меньше темнеют образцы с более низким абс. содержанием сахара и к-ты. При переполнении банок вес плодов в банке увеличивается; уменьшается величина свободного пространства и вакуум в банке; цвет плодов сохраняется хуже. Степень потемнения плодов с содержанием аскорбиновой к-ты в консервах не связаны.

Т. Сабурова

41383. Схема органолептической оценки консервированного зеленого горошка, плодовых соков и томатного сока. Север-Левандовская (Badania nad ustalaniem prawidłowej oceny organoleptycznej konserw z zielonego grochu, płynnego owocu i koncentratu pomidorowego. Sewer-Lewandowska



В.), Przem. spożywczy, 1957, 11, № 10, 449—451 (польск.)

41384. Образование мраморности жести в банках с консервированными компотами. Причевич, Гугушевич (Marmorisanje limenih kutija sa kompotom. Crnčević Vlastimir, Gugušević Milica), Tehnika, 1957, 12, № 11, Prehranbena ind., 11, № 11, 165—168 (сербо-хорв.; рез. нем.)

Рассмотрены причины коррозии (мраморности) жести и изменения окраски консервированных компотов и методы борьбы с указанным явлением. Изучено влияние отдельных компонентов плодов на коррозию жести. Наиболее интенсивную коррозию жести вызывают сульфиды. При отсутствии сульфидов дубильные в-ва не оказывают никакого действия на жель хорошего качества. Р-ры пектина защищают жель от коррозии, однако его конц-ия, практически присутствующая в плодах, для этого недостаточна.

Т. Сабурова

41385. Влияние степени зрелости винограда на буферность его сока. Радованович (Uticaj stepena zrelosti grožđa na puferni kapacitet grožđanog soka. Radovanović Vojislav), Tehnika, 1957, 12, № 8, Prehranbena ind., 11, № 8, 117—121 (сербо-хорв.; рез. франц.)

В 1956 г. с 15 июля по 5 октября на 7 сортах винограда изучены изменения кислотности его сока при созревании. Величина pH позднее отражает кислотность сока, чем общая титруемая кислотность. Буферность сока при созревании винограда сначала возрастает, затем падает, достигая своего минимума в момент технич. стадии зрелости винограда.

Т. Сабурова

41386. Количество сернистого ангидрида при обработке виноградного сока. Вегер (Le quantità di anidride solforosa nella mutizzazione dei succhi d'uva. Weger Bruno), Riv. vinicolt. e enol., 1957, 10, № 8, 274—278 (итал.)

Доза 500 мг/л SO<sub>2</sub> успешно консервирует виноградный сок при 10—15°. С повышением т-ры доза должна быть увеличена. Предельная доза 1000 мг/л SO<sub>2</sub>. Для длительного хранения сока необходимо > 500 мг/л SO<sub>2</sub>, а для краткосрочного ≥ 300 мг/л. Т. Добрынина

41387. Добавление натуральных фруктовых эссенций в сухие концентраты плодовых соков. II. Концентрирование и стабилизация ароматических веществ винограда сорта Конкорд. Димик, Шульц, Макауэр (Incorporation of natural fruit flavors into fruit juice powders. II. Concentration and locking of Concord grape flavor. Dimick Keene P., Schultz Thomas H., Makower Benjamin), Food Technol., 1957, 11, № 12, 662—666 (англ.)

Разработан лабор. способ извлечения и концентрирования ароматич. в-в винограда сорта Конкорд. Ароматич. в-ва улавливают при сгущении виноградного сока, концентрируют методом отгонки, извлекают из дистиллята изопентаном, растворяют в рисовом или кунжутном масле, отгоняют изопентан, смешивают полученный концентрат со стабилизатором, в качестве которого применяют сорбит или смесь сахаров. Содержание ароматич. в-в в конечном препарате превосходит их содержание в натуральном виноградном соке в 330 раз. Указанным препаратом ароматизируют сухой порошкообразный концентрат виноградного сока. Часть I см. РЖХим, 1956, 67118.

Из резюме авторов

41388. Абрикосовые соки. Бенк (Aprikosenmark und Aprikosensüßmost. Benk E.), Industr. Obst- und Gemüseverwert., 1957, 42, № 21, 487—488 (нем.)

Приведены данные о хим. составе пастеризованного абрикосового сока с мякотью, который предназначается для произ-ва подслащенного неосветленного абри-

косового сока. Указаны требования, предъявляемые к произ-ву такого сока и сладких безалкогольных прохладительных абрикосовых напитков с содержанием ≥ 10% плодового сока. Недопустимо добавление к-т, красителей, консервантов и других посторонних в-в, за исключением воды и сахара. В. Гржииво

41389. Стойкость замороженных концентратов апельсинового сока. II. Сравнение методов предварительной тепловой стабилизации замороженных апельсиновых концентратов. Гайер, Миллер, Биссетт, Велдхейс (Stability of frozen concentrated orange juice. II. A comparison of several methods of heat stabilizing frozen orange concentrate. Guyer R. B., Miller W. M., Bissett O. W., Veldhuis M. K.), Food Technol., 1956, 10, № 11, 570—574 (англ.)

Изучено влияние способа предварительного нагревания на устойчивость консистенции апельсиновых концентратов. Соки нагревали острым паром или в теплообменниках разной конструкции до 66, 71, 77, 82°, сгущали до содержания 42% сухих в-в, замораживали; хранили при —18°. После дефростации определяли мутность и устойчивость консистенции концентратов, разбавленных водой до исходной конц-ии соков. При всех т-рах наилучшие результаты дает нагревание сока острым паром. Часть I см. РЖХимБХ, 1958, 9362.

Т. Сабурова

41390. Сушка томатного сока. Дево (La séchage du jus de tomates. Deveaux R.), Inds aliment. et agric., 1957, 74, № 11, 765—768 (франц.)

Изложены основы технологии сушки томатного сока. Для разрушения ферментов томатный сок перед сгущением нагревают до 80° или подвергают мгновенной пастеризации при 115—120°. Сгущенный сок, содержащий 28—30% сухих в-в, перед сушкой гомогенизируют. Т-ру внутри распылительной сушилки поддерживают ≤ 85°. Сухой сок должен иметь влажность 3—4% и размеры частиц 100—150 м. Т. Сабурова

41391. Стойкость плодовых и овощных концентратов. Ваш (Gyümölcs- és főzeléksűrítvények eltarthatósága. Vas Károly), Elelm. ipar, 1957, 11, № 1, 1—8 (венг.)

Обзор. Библ. 33 назв.

Г. Ю.

41392. Химический состав и питательная ценность натуральных плодовых и овощных соков. Хейн (Inhaltsbestandteile und Wirkungen roher Obst- und Gemüsesäfte. Heun Eugen), Flüssiges Obst, 1958, 25, № 1, 9—11 (нем.)

Рассмотрена питательная ценность плодовых и овощных соков, богатых органич. к-тами, дубильными и ароматич. в-вами, минер. солями, ферментами и витаминами В<sub>1</sub>, В<sub>2</sub>, С, Е, К, Р и провитамином А.

Т. Сабурова

41393. Съезд специалистов молочной промышленности Народной Республики Словении. Кервина (Savjetovanje mljekara Narodne Republike Slovenije. Kervina France), Mljekarstvo, 1957, 7, № 12, 277—279 (сербо-хорв.)

41394. Современные достижения в молочной промышленности. Марсен (Some recent developments in dairy science. Marsden A. W.), J. Soc. Dairy Technol., 1958, 11, № 1, 36—39 (англ.)

Обзор. Библ. 29 назв.

А. П.

41395. Номенклатура белков коровьего молока. Дженесс, Ларсон, Мак-Микин, Суонсон, Уитна, Уитни (Nomenclature of the proteins of bovine milk. Jenness Robert, Larson B. L., McMeekin T. L., Swanson A. M., Whitnah C. H., Whitney R. McL.), J. Dairy Sci., 1956, 39, № 5, 536—541 (англ.)

Белки молока подразделяются на: α-казеин, β-казеин, γ-казеин, β-лактоглобулин, α-лактоальбумин, сывороточный альбумин и иммунные глобулины (эво-

и псевдоглобулин). Эти белки, вероятно, не являются полностью гомогенными, поэтому по мере дальнейшего фракционирования и очистки их окажется необходимым внесение изменений в существующую номенклатуру. Кроме того, в молоке содержатся «протеозо-пептонная» фракция, состоящая из термостойчивых белков сыворотки молока, и липопротеиновая фракция, называемая белками оболочки жировых шариков, представляющая собой комплекс белков и ферментов: липопротеины, щел. фосфатаза и ксантиноксидаза, адсорбированные на поверхности жировых шариков. Библ. 28 назв. Е. Жданова

41396. Модифицированные белки молока. Часть I. Куметат, Библ (Modifizierte Milchproteine. Teil I. Problemstellung und Literaturübersicht. K. K. Beeby R.), Milchwissenschaft, 1957, 12, № 1, 9—12 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Обзор научной и патентной литературы о пенообразующих свойствах белков обезжиренного молока и различных способах модификации этих белков для использования их в произ-ве мучных кондитерских изделий. Библ. 74 назв. В. Н.

41397. Применение полифосфатов в молочной промышленности. Мейер (Die kondensierten Phosphate unter besonderer Berücksichtigung ihrer Verwendung in der Milchwirtschaft. Meyer Albert), Österr. Milchwirtsch., 1956, 11, № 24, 447—450 (нем.) Рассмотрены действие фосфатов на казеин молока и их роль в произ-ве сгущенного молока, мороженого и плавленых сыров. Предыдущее сообщение см. РИХХим, 1958, 8605. Е. Богданова

41398. Жирность молока, поступающего на молочные заводы. — Молоч. пром-сть, 1957, № 8, 44—45

Данные о жирности молока за ряд лет по союзным республикам и за 1955 г. по областям, краям и республикам РСФСР. А. П.

41399. Какой процент жира должно содержать молоко коров крупных пород. Берге (Hvilken fettprosent er ønskelig i storfemjølken? Berge S.), Norden, 1956, № 13, 308—309 (норв.)

Содержание молочного сахара в молоке остается постоянным независимо от содержания жира. Жирность и содержание белковых в-в наследуются молочным скотом независимо друг от друга; молоко с высоким содержанием жира содержит меньше белков. В молоке коров крупных пород со средним содержанием жира 3,5% белковых в-в на 50% больше, чем в молоке с жирностью 5,7% (мелких пород). Рациональна замена существующего порядка отбора племенного молочного скота по жирности молока отбором по двум показателям — жирности и содержанию белковых в-в, с разработкой новой шкалы оценки молока и племенных производителей. Л. Кондратьева

41400. Карбонильные соединения в сыром молоке. Харпер, Хьюбер (Some carbonyl compounds in raw milk. Harper W. J., Huber Rose M.), J. Dairy Sci., 1956, 39, № 11, 1609 (англ.)

Исследовано содержание карбонильных соединений в образцах молока, полученного от 20 здоровых коров. Содержание  $\alpha$ -кетоглутаровой к-ты в среднем составляло 2,4 мг/л (0,1—8,6 мг/л), пировиноградной 0,08 мг/л (0,02—0,2 мг/л). Следы (<0,01 мг/л) ацетоуксусной к-ты обнаружены в 8, павелевоуксусной в 10, а павелевоянтарной в 3 из 20 образцов. Следы формальдегида найдены в 4, уксусного альдегида в 12, а ацетона в 13 образцах. Кол-во микроорганизмов в среднем было 2500 в 1 мл. Не установлено зависимости между кол-вом бактерий и конц-ей карбонильных соединений. Прибавление 10 мг  $\alpha$ -кетоглутаровой к-ты или 2 мг пировиноградной к-ты к 1 л пастеризованного молока заметно не влияет на его вкусовые качества. В. Никонова

41401. Состав молока тонкорунных овец. Дятлова О. Н., Бюл. научно-техн. информ. Всес. н.-и. ин-т овцеводства и козоводства, 1956 (1957), № 3 (25), 179—181

Хим. состав молока (М) изменяется в зависимости от периода лактации и кормового рациона. Кол-во сухого и органич. в-ва, а также N, жира, лактозы и Са в М увеличивается к 4-му и 5-му месяцам лактации. Содержание Р и S несколько снижается к 5-му месяцу, а кол-во золы удерживается на одном уровне. Высокое содержание сухого и органич. в-ва, белка и минер. в-в в М обеспечивают рационы, содержащие бобовые растения. А. Прогоревич

41402. Использование определений электропроводности при проведении химических анализов молока. Шульц (Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit als Hilfsmittel des Chemikers bei der Milchanalyse. Schulz M. E.), Kieler milchwirtsch. Forschungsber., 1956, 8, № 6, 641—652 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Обзор литературы (в хронологич. порядке) за 1891—1954 гг. по определению электропроводности при проведении н.-и. работ в области молочной пром-сти. Библ. 59 назв. Е. Ж.

41403. О криоскопии молока. Киндеми (Considerazioni sulla crioscopia del latte. Chindemi A.), Boll. lab. chim. provinc., 1956, 7, № 3, 85—92 (итал.) Обзор различных методов и приборов, применяемых в разных странах для криоскопии молока. Библ. 43 назв. Н. С.

41404. Фракционирование белков молочной сыворотки для определения качества молока и отсутствия примеси сухого молока. Рамос-Кордова, Сервантес-Мартинес (Fraccionamiento de las proteínas del suero de leche como medio para investigar la adulteración de leche natural con leche rellena o leche en polvo. Ramos Córdova Mario, Cervantes Martinez Margarita), Ciencia, 1955, 15, № 1-3, 41—46 (исп.)

41405. Исследования вязкости молока. Кулкарни, Доле (Investigations in viscosity of milks. Kul-karni P. S., Dole K. K.), Indian J. Dairy Sci., 1956, 9, № 2, 68—79 (англ.)

Вязкость (В) 240 образцов буйволиного молока составляет в среднем 1,269—1,493 спуз; средняя В 100 образцов коровьего и 30 образцов козьего молока меньше и равняется в среднем соответственно 1,283—1,236 и 1,186 спуз. Наименьшая В ослиного молока 0,970 спуз (среднее из 20 образцов). В молока не имеет линейной зависимости от общего кол-ва сухих в-в, но является комбинированной функцией содержания жира и обезжиренных сухих в-в. Зависимость между В и содержанием жира и обезжиренных сухих в-в изменяется не только в молоке различного происхождения, но также и в различных образцах одного вида молока. При повышении т-ры от 25 до 35° В молока уменьшается. Температурные коэффициенты В цельного молока ниже, чем обезжиренного. Кол-во жировых шариков мало влияет на В, но их размеры влияют на В. В. Никонова

41406. Шотландская схема исследования молока. Чалмерс (Scottish milk testing scheme. A review of some results of testing for compositional quality. A pilot survey. Chalmers C. H.), J. Soc. Dairy Technol., 1956, 9, № 4, 166—172 (англ.)

По шотландской схеме качество молока контролируют на содержание жира и сухого в-ва один раз в неделю от каждого поставщика в течение 4 недель. Средние результаты 4-недельных исследований сопоставляют со стандартом, по которому молоко в течение периода август—январь должно содержать 3,5% жира и в остальное время года 3,4%. Результаты исследования, проведенного в районе деятельности Scot-



tish Milk Marketing Board, показали, что у 8% поставщиков молока максим. отклонения в содержании жира достигали 0,6% при среднем отклонении 0,3%. В сборном молоке колебания в содержании жира  $\pm 0,1\%$ . Содержание сухого обезжиренного в-ва в молоке от отдельных поставщиков колебалось в пределах  $\pm 0,05\%$ .

Л. Карунина  
41407. Новый точный метод определения сухих веществ (в молоке). Робинсон, Арбакл, Корбин (New solids test proves accurate. Robinson R. R., Arbuckle W. S., Corbin E. A.), Milk Plant Monthly, 1956, 45, № 6, 26—28, 36, 38 (англ.)

Изложен новый метод определения сухих в-в в молоке лактометром Натсона, который предназначен для измерений уд. веса молока при 39° и имеет шкалу от 1,026 до 1,037 с ценой деления 0,2. Новый метод сравнивался с весовым методом и определением сухих в-в в молоке по ф-ле  $7,07 + 0,40 \times \%$  жира. Новый метод определения сухих в-в в молоке является более быстрым, чем весовой, и более точным, чем расчетный метод по ф-ле. Среднее отклонение от весового метода для сборного молока 0,1% с колебаниями от  $-0,16$  до  $+0,28\%$ . Для молока индивидуальных животных среднее отклонение составляло 0,115% с колебаниями от  $-0,30$  до  $+0,27\%$ .

Л. Карунина

41408. Применение реакции на пероксидазу для количественного определения содержания кипяченого молока в сыром. Баньюло (Rivalutazione e adattamento quantitativo della reazione della perossidasi per la ricerca del latte cotto e dell'acqua ossigenata. Bagnulo Renato), Latte, 1956, 30, № 9, 683—684 (итал.)

В описанном опыте был использован метод Потенфуссера (Rothenfusser, Zeitschr. für Unter. der Nahr. und Genuss, 1908, 16, 68), основанный на способности пероксидазы молока окислять парафенилендиамина и гваякол в присутствии  $H_2O_2$ . Интенсивность появляющейся фиолетовой окраски зависит от концентрации фермента в молоке. Использование фотометра с желтым фильтром и градуированной заранее шкалы позволяет определить наличие кипяченого молока в сыром с точностью до 10%. В несвежем молоке активность пероксидазы значительно ниже обычной.

Н. Славина

41409. Схема быстрого определения основных катионов молока. Мерти, Уитни (A plan for the rapid determination of the major cations in milk. Murthy G. K., Whitney R. McL.), J. Dairy Sci., 1956, 39, № 4, 364—373 (англ.)

Для колич. определения Ca, K, Na и Mg сыворотку молока, полученную осаждением белков к-той, после фильтрации обрабатывают анионообменной смолой (Nalcite SAR), разбавляют в 5 раз деионизированной водой, добавляют LiCl и определяют K, Na и Ca пламенным фотометром на соответствующих волнах. Содержание Mg находят по разности суммы Ca + Mg, определенной титрованием этилендиаминтетраацетатом, и кол-ва Ca, определенного пламенным фотометром. Метод дает отклонения от данных стандартного метода для Na 0,70%; K 0,42%; Ca 0,33% и Mg 1,97%.

А. Годель

41410. Загрязнение медью в практических условиях. Радевелд (Koperbesmetting in de praktijk. Raadsveld C. W.), Landbouwkund. tijdschr., 1957, 69, № 1, 117—119 (гол.)

Изложены причины, вызывающие загрязнение молока медью в производственных условиях. Отмечено, что загрязнение молока происходит от применения медной аппаратуры при обработке молока. Применение аппаратуры из нержавеющей стали в молочной промышленности резко снижает загрязненность молока медью.

Е. Барбанигра

41411. Потенциал растворения меди в молоке. Оккьялини (Potenziale delle soluzioni del rame nel latte. Occhialini E.), Latte, 1956, 30, № 7, 523—524 (итал.)

Установлено, что растворение меди в молоке сопровождается окислительно-восстановительными процессами, медь реагирует с органич. к-тами (особенно молочной).

А. Марин

41412. Влияние света на рибофлавин в молоке. Лемпка, Козёл, Мушинская (O wpływie światła na ryboflawinę w mleku. Lempka Aleksander, Kozioł Jacek, Muszyńska Anna), Przem. spożywczy, 1957, 11, № 8, 344—345 (польск.; рез. русск., англ., франц., нем.)

Изучено влияние дневного света на рибофлавин в молоке, поступающем и потреблении. Установлена чувствительность рибофлавина к свету и рекомендовано применение бутылок из зеленого или коричневого стекла для розлива молока. Из резюме авторов

41413. Контроль прогоркания молока. Херрингтон (The control of rancidity in milk. Herrington B. L.), Dairy Sci., 1956, 39, № 11, 1613—1616 (англ.)

Обзор факторов, вызывающих прогоркание молока, в первую очередь причин различной активности липазы и способов определения ее активности.

В. Н.

41414. О понятии и определении бактерий кишечной палочки в молоке. Вестфаль (Stellungnahme zum Begriff und Nachweis coliformer Bakterien in Milch. Westphal W.), Arch. Lebensmittelhyg., 1956, 7, № 23-24, 274—276 (нем.)

Обсуждение возможной оценки молока при раздельном определении *Escherichia coli* и *Aerobacter aerogenes*. Предложено при обнаружении обоих видов бактерий кишечной палочки принимать во внимание только вид *E. coli*. Поставлен вопрос о необходимости определения понятия вида бактерий кишечной палочки и титра кишечной палочки в более широком смысле, включая и морфологически принадлежащие к ним остальные граммотрицательные флуоресцирующие и щелочеобразующие бактерии. В качестве простого и надежного метода предлагается применение тетразол-хлорид-бульона по Шёнбергу и при необходимости — дополнительного метода мембранных фильтров.

В. Фавстова

41415. Некоторые физические свойства молока. III. Влияние гомогенизации на вязкость цельного молока. Уитна, Рац, Фрайер (Some physical properties of milk. III. Effects of homogenization pressures on the viscosity of whole milk. Whitnah C. H., Rutz W. D., Fryer H. G.), J. Dairy Sci., 1956, 39, № 11, 1500—1505 (англ.)

Изучено влияние гомогенизации на вязкость пастеризованного цельного молока с содержанием жира 4% при широком диапазоне давлений (1—245 атм) и т-р (4—49°). Гомогенизация с давл.  $> 21$  атм заметно увеличивает вязкость молока при всех т-рах, но относительно больше при низких т-рах. По сравнению с негомогенизированным молоком вязкость при давл. 70, 105, 140, 210 и 240 атм увеличивалась в среднем соответственно на 7,1, 9,2, 11,9, 13,7 и 15,0%. При давл.  $< 21$  атм и т-ре  $> 25^\circ$  наблюдалась линейная зависимость, при низких т-рах этой зависимости не наблюдалось. Сообщение II см. РЖХим, 1958, 2960. М. Бенсон

41416. Изменения, происходящие в молоке при гомогенизации. — (Veranderingen in de melk door het homogeniseren.), Zuivel, 1956, 62, № 50, 1122—1123, 1125 (голл.)

При гомогенизации молока жировые шарики, подавляющее кол-во которых имеет диам. 3—7 м и небольшая часть до 10 м, диспергируются до размеров  $\leq 2 \mu$  (85% от всего кол-ва) и только отдельные жировые шарики сохраняют диам.  $> 3 \mu$ . Гомогенизированное

молоко обладает повышенной вязкостью, более интенсивной окраской и меньшей прозрачностью, чем исходное молоко; оно лучше переваривается и рекомендуется для детского питания и при желудочных заболеваниях.

Л. Песин

**41417. Обработка питьевого молока и снабжение молоком в Англии.** Хильбург (Die Trinkmilchbearbeitung und-versorgung in England. Hilburg W.), Arch. Lebensmittelhyg., 1956, 7, № 19—20, 225—227 (нем.)

Описана система сбора, охлаждения, доставки на заводы, хим. и бактериологич. контроля и обработки молока, предназначенного для употребления в цельном виде. В большие центры молоко доставляют на расстояние 400—500 км охлажденным до 4°. Поступающее на 3-д молоко контролируют по 10-минутной резазуриновой пробе и отбирают пробы для бактериологич. анализа. В Англии питьевое молоко по закону должно содержать  $\geq 3\%$  жира. В лаборатории определяют вес и точку замерзания. Применяется большей частью мгновенная пастеризация молока при 71° в течение 15 сек. Пастеризованное молоко по данным бактериологич. лабораторий содержит 20 000—80 000 бактерий в 1 см<sup>3</sup>. Указано проведение контроля на содержание туберкулезных бактерий. Для очистки молока применяют хлопчатобумажные фланелевые фильтры.

Л. Карунина

**41418. Состав жидкой фракции замороженного молока.** Тессье, Роз (Composition of the liquid portion of frozen milk. Tessier H., Rose Dyson), Canad. J. Technol., 1956, 34, № 3, 211—212 (англ.)

Установлено, что при замораживании молока в р-ре остается  $\sim 80\%$  натрия и калия и  $\sim 50\%$  кальция. Осаждение щел. фосфата кальция повышает кислотность незамерзшей фракции до pH 5,8. Буферное действие белков молока не предотвращает этого.

Л. Карунина

**41419. Влияние нагревания и предварительного хранения перед замораживанием на стабильность замороженного молока.** Роз, Тессье (Effect of heat and of prefreezing storage on the stability of frozen milk. Rose Dyson, Tessier H.), Canad. J. Technol., 1956, 34, № 3, 139—144 (англ.)

Установлено, что нагревание молока до 65° в течение 30 мин. удлиняет возможный срок хранения замороженного молока и замороженного сгущенного молока. Обработка при 82° в течение 30 мин. значительно снижает стойкость молока. Хранение при 1,7° перед замораживанием снижает стойкость пастеризованного и сгущенного молока, но влияние его полностью устраняется умеренной тепловой обработкой молока немедленно после сгущения или после предварительного хранения перед замораживанием. Стабилизирующее действие умеренной тепловой обработки и нежелательное влияние хранения перед замораживанием связаны с изменением скорости кристаллизации лактозы. Дестабилизирующее действие высокой т-ры обусловлено денатурацией белка сыворотки.

Л. Карунина

**41420. Влияние сахара и глицерина на осаждение казеина в мороженом молоке.** Роз (Influence of sugars and glycerol on casein precipitation in frozen milk. Rose Dyson), Canad. J. Technol., 1956, 34, № 3, 145—151 (англ.)

Из обезжиренного молока центрифугированием при большой скорости выделяли комплекс, образованный казеином и фосфатом Са, и суспендировали его в солевом р-ре, сходном по свойствам с молочной сывороткой. Установлено, что для стабилизации мороженого молока пригодны агенты, значительно повышающие вязкость незамороженной фракции и предотвращающие кристаллизацию лактозы. Сахар и глицерин наиболее эффективны в качестве стабилизаторов и

являются единственными, сохраняющими нужные свойства в условиях замораживания молока.

Л. К.

**41421. Ионобмен кальция в сыром и нагретом обезжиренном молоке, определяемый методом контакта со смолой.** Бейкер, Герк (The ion-exchangeable calcium in raw and heated skim milk as determined by the «resin contact time method». Baker J. M., Gehrke C. W.), J. Dairy Sci., 1956, 39, № 9, 1221—1228 (англ.)

Обезжиренное молоко, нагретое до 40, 60 и 80° в течение 30 мин., не различалось по способности к обмену кальция. Ионобмен кальция снижался при нагревании молока до 100—120° в течение 30 мин. При увеличении времени выдержки до 45—60 мин. при 120° отмечалось дальнейшее колич. уменьшение ионобмена кальция. Найдено, что сдвиг равновесия кальция, вызванный нагреванием, не восстанавливался в молоке после выдержки его при 5° в течение 48 час. Скорость обмена кальция в обезжиренном молоке, нагретом до 120° в течение 30 мин., уменьшалась более чем на 50% по сравнению с сырым и пастеризованным молоком. Скорость р-ции обмена кальция в сыром обезжиренном молоке, нагретом 30 мин. при 120°, определенная контактным методом с применением 30 мл Amberlite IRC-50-K-H, равна 0,0118 сек<sup>-1</sup> и 0,0039 сек<sup>-1</sup>.

Н. Бойко

**41422. Наличие  $\alpha$ -кетоглутаровой кислоты в молоке.** Паттон, Поттер (The presence of  $\alpha$ -ketoglutaric acid in milk. Patton Stuart, Potter Frank E.), J. Dairy Sci., 1956, 39, № 5, 611—612 (англ.)

Методом хроматографии на бумаге установлено присутствие кетокислот в обезжиренном пастеризованном молоке, в частности  $\alpha$ -кетоглутаровой к-ты (I) в кол-ве 14,8—15,4 и 13,4—15,5 мг/л (в двух образцах молока). Предполагают, что I попадает в молоко двумя путями: как остаток после синтеза глутаминовой к-ты для белков молока и из крови.

Л. Карунина

**41423. Мероприятия для улучшения качества пастеризованного питьевого молока.** Шёнберг (Über dringend notwendige Maßnahmen zur Qualitätsverbesserung der pasteurisierten Trinkmilch. Schönberg F.), Arch. Lebensmittelhyg., 1956, 7, № 19—20, 221—223, Dtsch. Molkerei Ztg., 1956, 77, № 45, 1543—1544 (нем.)

Рассмотрены мероприятия, улучшающие качество пастеризованного молока и повышающие его стойкость в летнее время путем предотвращения попадания микробов, выдерживающих пастеризацию, в сырое молоко. Указывается, что из 135 штаммов, выделенных из пастеризованного молока, 33% относятся к жирорасщепляющим микробам, 22% к кислотообразующим, а остальные — к казеин-расщепляющим.

Л. Карунина

**41424. Стерилизация молока при высокой температуре.** Гаммак (High temperature sterilization of milk on the continent. Gammack B. D.), J. Soc. Dairy Technol., 1957, 10, № 1, 32—39 (англ.)

Изложение результатов изучения способов стерилизации, применяемых в молочной промышленности различных стран. Описание стандартного способа стерилизации молока при 105—110°, принятого в Великобритании; метода уперизации или ультрапастеризации при 150°, принятого в Швейцарии; усовершенствованного метода Сторка в Голландии, Бельгии, Германии, Скандинавии и Южной Африке.

Н. Бойко

**41425. Влияние тепловой обработки на цвет молока.** Часть I. Цвет молока: методы измерения и влияние различных факторов. Бертон (The effect of heat treatment on the colour of milk. Part I. The colour of milk: its measurement and its dependence on various factors. Burton H.), Dairy Inds., 1956, 21, № 1, 38—41 (англ.)



Для объективного определения цвета молока используют его отражательную способность (ОС). На точность определения ОС влияют колебания т-ры при измерениях и отстой сливок. Пробы, предназначенные для анализа, рекомендуется гомогенизировать в лабор. условиях и выдерживать 1 час при  $\sim 20^\circ$ . На величину ОС влияет состав молока. Снижение pH молока до 6,0 не сказывается на ОС, а увеличение pH  $> 6,6$  уменьшает ОС, что обусловлено уменьшением размеров частиц казеина. Нагревание молока до  $50^\circ$  способствует увеличению ОС (0,1% на  $1^\circ$ ), но это изменение обратимо при последующем охлаждении; повышение т-ры от  $50$  до  $65^\circ$  вызывает необратимое увеличение ОС, связанное с «обелением» молока вследствие денатурации растворимых белков. Побурение (р-ция между белками и лактозой) начинается при т-ре  $> 95^\circ$  и снижает ОС. Скорость побурения в интервале т-р  $95-120^\circ$  возрастает в  $\sim 3$  раза на каждые  $10^\circ$ .

А. Годель

**41426. Бактериологическое исследование стерилизованного молока. I. Распространение и происхождение порчи. Николс, Канди. II. Виды изолированных спорообразующих бактерий. Канди, Николс** (Some bacteriological aspects of commercially sterilized milk. I. Incidence and nature of spoilage. Nichols Agnes A., Candy M. R. II. Type of sporeforming bacteria isolated. Candy M. R., Nichols Agnes A.), J. Dairy Res., 1956, 23, № 3, 319—328; 329—335 (англ.)

**I.** Исследование образцов стерилизованного молока 15 з-дов показало сезонные изменения в загрязнении молока мезофильными и термофильными спорообразующими бактериями и колебания в скорости появления признаков порчи при  $30^\circ$ . Снижение бактериологич. загрязнения молока летом объясняется уменьшением загрязнения спорообразующими микроорганизмами во время получения молока на фермах в пастбищный период и увеличением времени и т-ры обработки в теплое время года. Обсуждены методы уменьшения бактериального загрязнения стерилизованного молока.

**II.** Установлено, что обычной мезофильной спорообразующей формой в стерилизованном молоке являются *B. subtilis*, которые при благоприятных условиях быстро разлагают молоко. Присутствующие в молоке термофильные спорообразующие бактерии дают плотный кислотный сгусток при т-ре, благоприятной для их роста. Классификация выделенных термофилов не установлена и поэтому требуется проверка классификации аэробных термофильных спорообразующих бактерий. Из стерилизованного молока выделены также газообразующие термофилы. Н. Бойко

**41427. Новый пластинчатый пастеризатор «Гехт 150».** Вельцхольц, Лембке, Зелеман, Шульц (Plattenhocherhitzer «Hecht 150» der Firma Fritz Hecht und Tödt GmbH., Kiel. Wälzholz G., Lembke A., Seelemann M., Schulz M. E.), Kieler milchwirtsch. Forschungsber., 1956, 8, № 5, 523—547 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Результаты испытания пастеризатора «Гехт-150» фирмы Fritz Hecht und Tödt GmbH (г. Киль, ФРГ) — пластинчатого прямооточного аппарата из нержавеющей стали марки 18—8. Узкие пластины (144 мм) обеспечивают большую скорость молока даже при небольшой часовой нагрузке. Повышенной турбулентности движения молока способствует также ряд выштампованных глубоких порогов. Производительность 1500 л молока в час с коэф. теплообмена 65—75%. Теплоагентом может служить горячая вода или пар. Сопротивление (потери напора) при указанной производительности 4,8 м. Пастеризатор надежно уничтожает патогенную микрофлору, обеспечивает разрушение

пероксидазы и фосфатазы, сохраняет сыродельные качества молока. Аппарат может быть использован для пастеризации сливок. Приспособлен для хим. мойки в закрытом виде. Для увеличения производительности на той же станине могут быть установлены двойные (по ширине) пластины. М. Бенсон

**41428. Образование кислоты в молоке под действием закваски — влияние пептона и других стимулирующих веществ. Гарви, Маббитт** (Acid production in milk by starter cultures — the effect of peptone and other stimulatory substances. Garvie Ellen L., Mabbitt L. A.), J. Dairy Res., 1956, 23, № 3, 305—314 (англ.)

Изучалось стимулирующее влияние различных конц-ий пептона, пептидов, аминокислот, ферментов на скорость образования к-ты в молоке медленно действующей культурой *Streptococcus cremoris*. Добавление пептона, кислотных гидролизатов пептона и других источников азота, используемого бактериями, ускоряло образование к-ты. При этом не наблюдалось изменений скорости роста бактерий. Ослабление активности культур, встречающееся при перевивках, связано с потерей способности использования соединений азота. Л. Карупина

**41429. Случай снижения активности молочнокислых культур закваски вследствие присутствия ингибиторов в молоке отдельных стад штата Висконсин. Нил, Калберт** (Incidence of lactic starter inhibitory substances in individual herd milks of Wisconsin. Neal C. E., Calbert H. E.), Milk Prod. J., 1956, 47, № 6, 18, 21 (англ.)

**41430. Изучение торможения молочнокислого брожения в молоке. Яги, Хамада, Сумино** (Yagi N., Hamada H., Sumino T.), Нихон тикусан гаккайхо, Japan. J. Zootechn. Sci., 1956, 27, № 2, 121—123 (японск.; рез. англ.)

При произ-ве кисломолочных продуктов, с применением *Lb. bulgaricus*, часто наблюдается торможение молочнокислого брожения в сыром обезжиренном молоке. При исследовании действия фага на *Lb. bulgaricus* не обнаружено. Наличие гнилостной микрофлоры не влияло на развитие молочнокислого брожения. Конц-ия пенициллина в молоке равна 5,4 м. е./л м.

Из резюме авторов

**41431. Подбор активных культур дрожжей для обогащения творога витамином В<sub>1</sub>.** Аскалонов С., Молочн. пром-сть, 1957, № 9, 32

Исследование 30 культур дрожжей (15 винных, 10 пивных, 3 спиртовых и 2 культуры, выделенные из кисломолочных продуктов) показало, что наиболее активными к синтезу витамина В<sub>1</sub> являются культуры Херес 20 и Johannisberg (винные дрожжи). При изготовлении творога с этими культурами дрожжей получали продукт приятного вкуса с дрожжевым привкусом и умеренной кислотностью. В 100 г такого творога содержится 350—800 у витамина В<sub>1</sub> (в 7—16 раз больше, чем в твороге, выпускаемом пром-стью).

А. Прогорович

**41432. Ре-Се-волокно в молочной промышленности. Пиц, Ветциг** (Die Re-Se-Faser in der Molkereipraxis. Pietz P., Wetzig J.), Dtsch. Milchwirtsch., 1956, 3, № 11, 245—246 (нем.)

О применении мешков из Ре-Се-волокна (волокно из поливинила) для прессования творога и способах очистки их. Е. Ж.

**41433. Консервирование молока. Сгущенное молоко. Часть II. Способ производства. Сринивасан** (Canning of milk. Evaporated milk. Part II. Method of manufacture. Srinivasan M. R.), Indian Dairyman, 1956, 8, № 10, 279—281, 283, 285—286 (англ.)

Последовательное описание отдельных технологий операций произ-ва сгущенного стерилизованного молока, начиная с получения и доставки молока на з-д и кончая упаковкой и хранением готового продукта (применительно к местным условиям Индии). Часть I см. РЖХим, 1958, 19690. С. Светов

41434. Производство сухого молока высокого качества. Эвенхёйс (Ratschläge für die Herstellung eines Qualitätsmilchpulvers (Nach dem Vortrag von N. Evenhuis).—), Molk- und Käser-Ztg, 1956, 7, № 51-52, 1714—1716 (нем.)

Рассмотрены причины пороков сухого молока и даны указания по их предупреждению. Важнейший порок — низкая растворимость молока вызывается денатурацией казеина вследствие его чрезмерной конц-ии и высокой т-ры при сгущении или высокой т-ры сушки. Денатурация казеина и снижение его растворимости резко ускоряются с увеличением т-ры нагрева. Рекомендуется сгущать молоко до конц-ии 45—50% и при возможно более низкой т-ре кипения во второй ступени вакуум-аппарата. Обсуждены преимущества и недостатки сухого молока «инстант».

М. Бенсон

41435. Сушка ацидофильного молока распылением. Шульц, Калабусова (Rozprašovací sušení acidofilového mléka. Sulc Josef, Kalabusová Maria), Průmysl potravin, 1957, 8, № 6, 292—298 (чешск.; реф. русск., англ., нем.)

Изложены результаты работ по изучению возможности произ-ва сухого ацидофильного молока, полностью заменяющего жидкое ацидофильное молоко. Освоено произ-во ацидофильного молока для кормов.

Из резюме авторов

41436. Значение быстрого охлаждения сухого обезжиренного молока. Хедрик, Оммофт (Importance of rapid cooling of nonfat dry milk. Hedrick T. I., Ommodt B. J.), Milk Prod. J., 1956, 47, № 10, 18, 30, 32, 34, Austral. Dairy Rev., 1957, 25, № 7, 14, 16 (англ.)

Во избежание образования комков и ухудшения цвета, вкуса и запаха рекомендуется немедленно после сушки охлаждать обезжиренное сухое молоко до 32—38°, но не ниже т-ры склада. Охлаждение его атмосферным воздухом в барабанах и плотно заполненных мешках происходит очень медленно, в особенности в теплое время года. Сухое молоко, упакованное при 71° и хранящееся при 27—32°, достигает этой т-ры за неделю. Наиболее рационально охлаждение холодным воздухом.

Л. Карунина

41437. Контроль желатинизации сгущенного молока. Тарасюк, Тамма (Control of gelation in evaporated milk. Tarassuk N. P., Tamma A. F.), J. Agric. and Food Chem., 1956, 4, № 12, 1033—1035 (англ.)

Установлено, что замедлить или избежать желатинизации сгущенного молока при хранении можно предварительным нагреванием молока в конц. состоянии с последующим разведением при необходимости до стандартного состава и стерилизацией. Такая обработка не влияет на цвет и вкус конечного продукта. Оптимальная длительность и оптимальная т-ра предварительного нагревания варьируют в зависимости от конц-ии молока, при которой оно подвергается предварительному нагреванию, а также от различной колл. характеристики молока, связанной с временем года и происхождением молока из различных районов.

В. Никонова

41438. Об улучшении качества сливок. Бауден (First steps to better quality cream. Bowden R. A.), Austral. Dairy Rev., 1956, 24, № 11, 18, 22 (англ.)

Охарактеризованы пороки сливок, их причины и способы предупреждения.

М. Б.

41439. Оптимальный режим созревания сливок для латвийского сливочного масла. Рубене (Krējuma nogatavināšanas optimālais režīms Latvijas sviesta ražošanai. Rubene V.), Latv. lauksaimniecības akad. raksti, Тр. Латв. с.-х. акад., 1957, вып. 6, 495—504 (лат.; реф. русск.)

Для произ-ва латвийского масла с помощью рижских чистых культур рекомендуется физ. созревание сливок проводить в течение 6 час. при 6°, после чего сквашивать при 10—12° до определенного уровня кислотности. При необходимости сначала производят сквашивание сливок при 10—12° (для сокращения времени при 14—16°) и после достижения необходимой кислотности проводят физ. созревание 2 часа при 2°. При сквашивании сливок при 18—20° масло имеет наиболее низкие показатели по вкусу и аромату.

Из резюме автора

41440. Определение содержания жира в молочных продуктах путем экстракции с предварительным связыванием воды безводным сульфатом натрия (метод Ансельми). Шульц, Ледер (Fettbestimmung durch Ätherextraktion nach Wasserbindung an Natriumsulfat. (Anselmi-Methode). Schulz M. E., Leder K. H.), Kieler milchwirtsch. Forschungsber., 1956, 8, № 4, 443—451 (нем.; реф. англ., франц., исп.)

В экстрактор помещают стеклянную палочку и 25 г  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , добавляют 5 г продукта и смесь тщательно перемешивают. После часового стояния смесь подвергают обычному экстрагированию эфиром. Извлеченный жир после сушки при 105° взвешивают. Метод пригоден для определения содержания жира в масле и сливках и более прост по сравнению с универсальным.

Л. Хилькевич

41441. Различия структуры проб кислосливочного масла. Гавель (Strukturunterschiede in Sauerrahmbutter-Proben auf Grund von Beobachtungen an Mikrotomschnitten. Gavél L. von), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1956, 58, № 8, 603—608 (нем.)

Описание отдельных компонентов структуры масла, наблюдаемое на микротомных срезах. Указаны признаки, характерные для масла отдельных предприятий. Подробно рассмотрено влияние на консистенцию масла подвижности капель воды, распределение этих капель и основной массы жира, структуры жировых шариков и их оболочек, кристаллизации жира и палиция отдельных сгустков белка, образуемых при сквашивании сливок перед сбиванием.

В. Фавстова

41442. Определение прогоркания молочного жира при помощи молекулярного спектрального анализа.

Мачулис П., Молочн. пром-сть, 1957, № 6, 31—32. Сопоставлением данных органолептич. оценки, хим. и спектрофотометрич. анализов молочного жира (МЖ), полученного перетапливанием сливочного масла и хранившегося в течение 1,5 года при ~20°, установлено, что более надежным и чувствительным методом определения прогоркания МЖ является молекулярный спектральный анализ. Изменение способности отгона МЖ пропускать свет при длине волны 280 мμ связано с изменением показателей органолептич. оценки. Процесс прогоркания МЖ разделен на 3 стадии: 1) способность пропускать свет (СПС) ≥ 80% (индукционный период), прогоркание почти незаметно, МЖ высококачественный, может длительно храниться; 2) СПС 40—79%, МЖ отвечает требованиям стандарта, длительного хранения не выдерживает; 3) СПС < 40%, МЖ не пищевой, с признаками прогорклости.

А. Прогорович

41443. Опыт оценки качества масла путем длительного хранения и транспортирования в тропические страны. Мор, Дракенфельс (Erfahrung aus der DLG-Tropen- und Exportprüfung für Butter. Mohr



- W., Drachenfels H. J. v.), Molk- und Käser-Ztg, 1956, 7, № 38, 1305—1310 (нем.)
41444. Исследование влияния различной упаковки на сохранность сливочного масла и сала. Седлачек, Рыбин, Тихая (Sledovýni vlivu různých druhu obalu na trvanlivost másla a sádla. Sedláček Bohuslav, Rybín Rudolf, Tichá Anděla), Obaly, 1957, 3, № 5, 132—134 (чешск.; реф. русск., англ., франц., нем.)
- Исследование изменений при хранении сливочного масла и сала, упакованных в пергаментную бумагу, пропитанную кверцетином и дигидрокверцетином, показано, что указанные антиокислители уменьшают скорость прогоркания внутренних слоев масла и сала.
- Из резюме авторов
41445. Результаты пятой всепольской оценки качества масла (в Познани). Жеромский (V Ogólnokrajowa ocena masła. Żeromski Zygmunt), Przegl. mleczarski, 1957, 5, № 12, 14—18 (польск.)
41446. Общие принципы технологии сыроделия. Харпер, Кристофферсен (General technology of cheese manufacture. Harper W. J., Kristoffersen T.), J. Dairy Sci., 1956, 39, № 11, 1616—1619 (англ.)
41447. О пастеризации молока для сыроделия в США. Уилстер (Om pasteurisering of ostemaelken i U.S.A. Wilster G. H.), Nord. mejeri-tidsskr., 1956, 22, № 6, 91 (датск.)
- Обзорная статья. Л. К.
41448. Влияние концентрации ионов галогенов на коагуляцию молока пепсином. Пишавикар, Камат (Effect of halogen-ion concentration on milk coagulation by pepsin. Pishawikar S. D., Kamat D. N.), Current Sci., 1956, 25, № 8, 263—264 (англ.)
- Изучен процесс коагуляции пепсином молока, содержащего 0,0125—0,025 M CaCl<sub>2</sub> в присутствии NaCl, KCl, NH<sub>4</sub>Cl, NaBr, KBr, NH<sub>4</sub>Br. С уменьшением конц-ии CaCl<sub>2</sub> и повышением конц-ии галогидных солей усиливается тормозящее действие этих солей на коагуляцию молока. Тормозящее действие обусловлено повышением конц-ии галогидных ионов, оказывающих влияние на ионы Са и предотвращающих образование промежуточного соединения Са с казеином, предшествующего свертыванию. Аммиачные соли, сравнительно менее ионизированные, обладают более слабым ингибирующим действием, чем соли Na и K.
- Л. Карунина
41449. Применение определения конечной точки кислотного свертывания при производстве сыра коттедж. Рид (The use of the A—G test in cottage cheese manufacture. Reid Stuart W.), Milk Prod. J., 1956, 47, № 10, 26, 42 (англ.)
- Для определения оптимального момента разрезания сгустка из чана с обезжиренным молоком и закваской чистых культур отбирают в спец. металлич. стакан 500 мл. Затем в чан добавляют сычужную закваску. Стакан с пробой помещают на спец. держателе в чан так, чтобы уровень молока в нем был несколько ниже уровня молока в чане, и наблюдают за свертыванием молока в чане и стакане. После свертывания молока в чане проверяют состояние свертывания в стакане. Как только в стакане образуется сгусток, делают на нем один или два надреза, повторяя эту операцию через 5 мин. Первое появление в надрезах тонкой полоски сыворотки показывает конец кислотного свертывания, и сгусток в чане готов для разрезания. Приведена фотография стакана с держателем.
- Л. Карунина
41450. Изменение седиментации казеина при созревании молока. Шобер, Принц, Крист (Änderung der Sedimentation des Caseins bei der Vorreifung der Milch. Schober Richard, Prinz Inge, Christ Walter), Milchwissenschaften, 1956, 11, № 10, 377—380 (нем.)
- Изучены изменения седиментации казеина (при центробежном ускорении в 25 000 раз, превышающем ускорение, вызываемое земным тяготением) в процессе созревания сборного обезжиренного молока, предназначенного для изготовления сыра. Л. Карунина
41451. Защита молочнокислых стрептококков от бактериофагов в процессе сыроварения. Галеслот (Bescherming van de zuurselstreptococcen tegen bacteriofagen door het kaasbereidingsproces. Galesloot E.), Zuivel, 1956, 62, № 31, 635, 637 (гол.)
41452. Влияние агентов, блокирующих SH-группы, на сжатие сычужно-казеинового сгустка. Крист (Über den Einfluß Sulphydrylblockierender Agentien auf die Schrumpfung von Labcasein-Gel. Christ Walter), Milchwissenschaft, 1956, 11, № 10, 381—383. Diskuss. 383—384 (нем.)
41453. Хроматографическое изучение процесса созревания сыра чеддер. Буллок, Эрвин (A chromatographic study of Cheddar cheese ripening. Bullock D. H., Irvine O. R.), J. Dairy Sci., 1956, 39, № 9, 1229—1235 (англ.)
- Методом хроматографии на бумаге исследованы свободные аминокислоты в 30 образцах сыра чеддер, приготовленного из сырого и пастеризованного молока. Установлено присутствие 18 аминокислот; предполагается, кроме того, наличие других аминокислот. Колич. определение выделенных аминокислот показало, что их конц-ия зависит от возраста сыра чеддер. В сыре, приготовленном из сырого молока, конц-ия аминокислот выше, чем в сыре из пастеризованного молока.
- Н. Бойко
41454. Применение пробы на фосфатазу для контроля пастеризованных сыров. Де-Блази (L'utilità della prova della fosfatasi per il controllo dei formaggi dichiarati «pasteurizzati». De Blasi R.), Latte, 1956, 30, № 2, 99—104 (итал.)
- Исследованы 149 проб сыра, поступающего в продажу в Италии, через < 60 дней после его изготовления. Положительная проба на фосфатазу свидетельствует об изготовлении сыра из плохо пастеризованного или сырого молока. Во избежание распространения заболеваний (бруцеллез и др.) необходим контроль сыров при помощи фосфатазной пробы. Библ. 5 назв.
- А. Марин
41455. Созревание сыра в пластмассовой пленке. Мейер (La stagionatura del formaggio sotto fogli di plastica. Mayer A.), Mondo latte, 1956, 10, № 9, 606—607 (итал.)
- Свежий сыр помещают на некоторое время в конц. р-р соли, затем герметически упаковывают в пластмассовую пленку и пастеризуют паром поверхностный слой сыра (1—2 мм). После созревания сыр имеет мягкую съедобную корку и обладает повышенной стойкостью и при хранении подвергается меньшей усушке.
- А. Марин
41456. Потенциометрический микрометод определения в молочных продуктах летучих жирных кислот, хроматографически разделенных в фазе пара. Либерти, Картони, Паллотта (Microdeterminazione coulombometrica degli acidi grassi volatili nei prodotti caseari, separati mediante cromatografia di ripartizione in fase vapore. Liberti Armando, Cartoni Giampaolo, Pallotta Umberto), Latte, 1956, 30, № 8, 581—584 (итал.)
- Летучие жирные к-ты сыра и масла, извлеченные обычным способом, разделяли в виде паров в колонке (длиной 1 м, диам. 6 мм), заполненной смесью целита 545 с 50% силикона DC 500, содержащей 10% стеариновой к-ты при 132°, и количественно определяли

потенциометрич. титрованием. Приведена схема прибора. А. Марин

41457. Инфракрасные лучи в сыроделии. Людвиг (Infrarot in der Sauermilchkäserei. Ludwig Johannes), Dtsch. Milchwirtsch., 1957, 4, № 2, 41 (нем.)

Применение ИК-излучения для обсушки цеха кисломолочных сыров. М. Б.

41458. Новый молочный завод в Фелинфаке (Англия).— (The Felinfach creamery.—), Food, 1957, 26, № 304, 6—10 (англ.)

Завод перерабатывает на масло и сухое обезжиренное молоко 250 т молока в день. Передвижение, опорожнение и мойка фляг, а также взвешивание молока механизированы. Молоко пастеризуют в пластинчатых аппаратах с регенерацией, сепарируют в герметич. сепараторах «Титан». Сливки пастеризуют с вакуум-деводорацией для удаления посторонних запахов. Сливки поступают самотеком в маслоизготовители с рабочей емк. 6750 л. Общая продолжительность одной сбойки 2 часа, выход масла 2,5 т. Обезжиренное молоко сгущается в двуступенчатом вакуум-аппарате до 45% сухих в-в и непрерывно поступает в распылительную сушилку «Ниро» производительностью 750—850 кг сухого молока в час. Сухое молоко подается пневматически на расфасовку в мешки и жестяную тару. М. Бенсон

41459. Оценка эффективности бактерицидных веществ. Чеймберс (A procedure for evaluating the efficiency of bactericidal agents. Chambers Cecil W.), J. Milk and Food Technol., 1956, 19, № 7, 183—187 (англ.)

Изучена эффективность гипохлорита и четвертичных соединений аммония, применяемых в молочной пром-сти, на культурах *Escherichia coli* ATCC-11229 и *Micrococcus pyogenes* var. *aureus* A-209. Б. Х.

41460. Дезинфицирующее действие щелочных растворов, в частности при pH 11.5. Деметер, Кёлер (Über die keimtötende Wirkung alkalischer Lösungen mit besonderer Berücksichtigung der pH-Wertes von 11.5. Demeter Karl J., Köhler Hans V.), Milchwissenschaft, 1956, 11, № 10, 385—396 (нем.)

Исследовано влияние щел. р-ров с pH 11.5, применяемых для мойки фляг, на штаммы *Ps. aeruginosa*, *Ps. fluorescens*, *Bact. aerogenes*, *Bact. coli*, *Staph. aureus*, *Sbm. platarum*, *Strept. glycerinaceus*, *Mc. varians*, *Mc. luteus* и *Mc. Preudenreichii*. Установлено, что они обладают чрезвычайно различной чувствительностью к воздействию щелочей. Применение высоких т-р дополнительно к влиянию щелочи целесообразно только в интервале от 30 до 50°, где действие т-ры и щелочи суммируется. Дезинфицирующее действие увеличивается в следующей последовательности  $K^+ < Na^+ < Ca^{2+}$ . Конц-ия щел. моющих средств при постоянном pH ускоряет дезинфицирующее действие лишь при повышенных т-рах. Действие комбинации моющего и дезинфицирующего средств медленнее и в этом случае влияет не величина pH, а экспозиция. Л. Карунина

41461. Боенская оценка свиной. Собооткова (Jatečné hodnocení prasat. Sobotková Olga), Socialist. zeměd., 1956, 6, № 15, 930—933 (чешск.)

Описан метод откорма свиней для получения туш с большим кол-вом сала и достаточным кол-вом нежирного мяса. Оценку свиных туш на бойне производят путем сравнения размеров и формы головы и окорока и по соотношению веса мясистых частей и салых и определяют содержание воды, белков, жиров и минер. солей в мясе и сале. А. Адамец

41462. Установка для убой свиней с помощью CO<sub>2</sub>. Вернберг (Anlagen für die CO<sub>2</sub>-Betäubung von Schlachtschweinen. Wernberg N. E.), Fleischwirt-

schaft, 1957, 9, № 12, 752—756 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Описаны 4 типа автоматич. установок для убой свиней с помощью CO<sub>2</sub>, применяемых в настоящее время в США, Дании, Швеции и Голландии. По сравнению с обычным методом убой достигается снижение трудоемкости на 40%, значительное улучшение условий работы и качества продукции. Г. Валушко

41463. К вопросу о жирности мяса. Бартон (The problem of over-fat meat. Barton R. A.), Sheepfarm. Annual 1957, Palmerston North, 1957, 61—73. Discuss., 73 (англ.)

Рассмотрены вопросы усвояемости жирного мяса, причины уменьшения спроса потребителей на жирное и повышение спроса на нежирное мясо. Обсуждаются пути снижения содержания жира в баранине и говядине. С. Е.

41464. Замедление порчи мяса птицы обработкой хлортетрациклином. Броквист, Колер, Миллер (Retardation of poultry spoilage by processing with chlortetracycline. Broquist H. P., Kohler A. R., Miller W. H.), J. Agric. and Food Chem., 1956, 4, № 12, 1030—1032 (англ.)

Опытами в производственных условиях установлено, что погружение потрошенных тушек птицы на 2 часа в р-р содержащий 10 мг/л хлортетрациклина (I), предохраняет мясо от порчи в течение 3 недель хранения при 3°. Конц-ия I в сыром мясе составляла при этом 0,2 мг% и гарантировала задержку роста гнилостных микроорганизмов. Подкормка птицы I в кол-ве до 1000 мг% не предохраняла мяса от порчи; погружение в р-р I мяса с признаками порчи не приостанавливало дальнейшего развития гнилостного процесса. Л. Хаскин

41465. Холодильная обработка и хранение мяса.

Бельтран (Tratamiento y conservacion de las carnes de vacuno por el frio industrial. Beltran M. M.), An. bromatol., 1956, 8, № 1, 109—122 (исп.; рез. англ.)

Обзорная статья о способах охлаждения и замораживания мяса и о его физ., хим., микробиол. и гистол. изменениях в процессе охлаждения, замораживания и последующего хранения. Библ. 15 назв. Г. Л.

41466. Контроль качества замороженного мяса.

Епуряну (Controlul cărnurilor congelate. Epurianu Ștefan), Rev. ind. aliment. prod. animale, 1956, № 9, 6—9 (рум.)

Описаны разные способы дефростации замороженного мяса, изменения, происходящие в нем при нарушении режима хранения. Указаны признаки частичного поверхностного оттаивания мяса при хранении, отмечено значение тщательного внешнего осмотра мяса и органолептич. исследования, которые могут быть дополнены бактериол. и физ.-хим. анализом (на NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S). Введены термины «центробежная» порча мяса (изнутри к поверхности) и «центростремительная» (с поверхности к центру). А. Мария

41467. Холодильное хранение цыплят. Антоньянч (Il pollame adatto per la refrigerazione e congelazione. Antoniani Claudio), Alimentazione, 1956, 6, № 7, 5—10 (итал.)

Изучены изменения мяса цыплят после его быстрого замораживания и хранения при т-ре —18°. Обнаружены качеств. различия между свежим мясом цыплят, откормленных в клетке и на свободе, особенно в отношении жиров, минер. в-в, фосфорсодержащих и белковых в-в, действие пепсина одинаково, трипсина и Na<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub> сильнее на мясо первых. Анализы мяса мороженых цыплят показали почти те же результаты, за исключением незначительного повышения содержания аминокислот и кислотности. А. М.



41468. Потери витаминов с соком, выделяющимся при оттаивании замороженной битой птицы. Ларсон (Vitamin losses in the drip from thawed, frozen poultry, Larson Elinor R.), J. Amer. Diet. Assoc., 1956, 32, № 8, 716—718 (англ.)

При оттаивании замороженных тушек кур, разрубленных на части, и целых тушек индеек потеря сока составляла 10% от веса кур и < 8% от веса индеек. В составе мясного сока, образующегося при оттаивании кусков кур, содержалось 5% сухих в-в, а также 0,05 мг/100 г тиамина, 0,07 мг/100 г рибофлавина и 6,51 мг/100 г ниацина. Для целых тушек индеек такие потери витаминов не отмечены.

41469. Испытание мясного фарша и других проб мяса на присутствие консерванта (сульфита натрия) с помощью фукина. Паланд (Zur Vorprüfung von Hackfleisch und sonstigen Fleischproben auf Zusatz von Präservesalz (Natriumsulfitsalz) mit Hilfe des Fuchsin-Verfahrens. Paland W.), Arch. Lebensmittelhyg., 1956, 7, № 23—24, 279—280 (нем.)

К 10—12 г фарша в колбе прибавляют 20 мл р-ра фукина (0,1 мл спирт, насыщ. р-ра фукина в 100 мл дистил. воды) и после 5-мин. взбалтывания визуально определяют изменение окраски (ослабление или полное обесцвечивание). Метод дает возможность качественно определять в колбасах и колбасных фаршах наличие сульфитов и нитритов.

41470. Причины образования пороков при производстве колбас — ветчинной, охотничьей и mortadella. Фюрер (Fehlerquellen bei der Fabrikation von Bier-schinken, Mortadella und Jagdwurst. Führer Franz), Fleischermeister, 1956, 10, № 10, 23—24 (нем.)

Установлены причины образования следующих пороков колбас: потемнение поверхности батонов, серые пятна на разрезе, недостаточное покраснение, недостаточная плотность фарша, выпадение шпига, образование «фонарей»; недостаточная сочность фарша, кислый или посторонний привкус и др. Указаны способы предупреждения этих пороков при изготовлении колбас.

41471. Влияние запаздывания запекания на микрофлору мясных хлебов. Уидман, Уотсон, Мейфилд, Уолтер (Effect of delayed cooking on bacteria in meat loaf. Wiedeman Kathleen, Watson Mary Ann, Mayfield Helen, L., Walter William G.), J. Amer. Diet. Assoc., 1956, 32, № 10, 935—940 (англ.)

Исследовано влияние продолжительности периода между формовкой и термич. обработкой мясных хлебов в автоматич. электропечах на рост микроорганизмов в фарше и остаточную микрофлору в готовом продукте. Кол-во микроорганизмов определяли в сырой говядине и приготовленных из нее хлебах через разные промежутки времени перед запеканием и немедленно после него. Часть хлебов инокулировали культурами *Micrococcus pyogenes* var. *aureus*, *Streptococcus faecalis*, *Salmonella typhimurium*. В хлебах, первоначально содержавших ~ 1 млн. микроорганизмов в 1 г, наблюдалось незначительное увеличение их кол-ва после 4 час. выдержки при t-ре ~ 20° или в тепловой печи и 10—100-кратное увеличение в конце 8-час. выдержки. Изменение условий выдержки значительного влияния на рост микрофлоры не оказывало. Посевы материала инокулированных хлебов на элективные среды показали, что кол-во микрококков и стрептококков через 4 часа увеличилось незначительно, а в конце 8 час. выдержки в 100—1000 раз. При запекании хлебов все стрептококки и сальмонеллы погибали, а число микрококков снижалось с 10 млн. до < 100 в 1 г. По-видимому выдержка мясных хлебов в течение 4 час. перед запеканием безопасна, 8-час.

выдержка не рекомендуется ввиду потенциальной возможности образования микрококками термостойкого энтеротоксина.

41472. Производство эластина. Дёрлинг (Wie wird der «Elastin»-Hautfaserdarm hergestellt? Dörling E.), Fleischermeister, 1956, 10, № 10, 6—8 (нем.)

Краткое описание способа произ-ва и свойств белковой искусств. кишечной оболочки эластина, изготавливаемой из обрезков животных шкур.

41473. Сохранение цвета консервированного мяса. Педерсен (Farve og farvestabilitet af kødkonserves. Pedersen J. Wismer), Konserver, 1956, 14, № 7, 73—78 (датск.)

Обзор литературы по вопросу улучшения цвета свежего мяса и сохранения его при дальнейшей обработке (посоле, варке, копчении мяса и пр.). Библ. 30 назв.

41474. Пищевая ценность яиц. Калама (La calidad del huevo como alimento. Calama A. Martin), Avicultura, 1957, № 64, 7—9 (исп.)

Яйцо весом 60 г содержит воды 40,01, белков 9,86, липидов 6,20, углеводов и глюкозидов 0,50, минер. в-в 0,41 г. 1000 крупных яиц эквивалентны 1146 средних и 1500 мелких. Рассмотрены свойства скорлупы, белка и желтка.

41475. Гигиена и санитария в рыбной промышленности. Спенсер (Hygiene and sanitation in the fish industry. Spencer R.), Roy. Soc. Promot. Health J., 1957, 77, № 2, 41—50. Discuss., 51—52 (англ.)

Рассмотрены бактериальная флора свежемороженой рыбы; обработка рыбы в море на борту судна (потрошение и мойка рыбы, санитария рыбных трюмов и палубы, чистота льда); обработка рыбы на берегу, в частности разделка на филе; замораживание и холодильное хранение рыбы; посол и копчение рыбы; пищевые отравления рыбой и рыбопродуктами.

41476. Применение метода Валькевича при оценке качества рыбных продуктов. Орланди (La prova di Walkiewicz nel controllo dei urodotti ittici. Orlandi B.), Progr. veterin., 1956, 11, № 20, 749—753 (итал.)

Изучена пригодность р-ции Валькевича (Walkiewicz, Z. fur F. und Milchwirtschaft, 1936, 46, 171) и ее вариантов для контроля свежести рыбы. Образование осадка в мышечных экстрактах разных видов рыб неодинаково. Р-ция особенно неубедительна в случаях, когда рыба находится в начальной стадии разложения, и не может быть применена для контроля рыбопродуктов.

41477. Современная техника холодильного хранения рыбы. Пачи (La moderna tecnica del freddo per la conservazione del pesce. Paci Corrado), Agricoltura (Ital.), 1956, 5, № 8 (итал.)

Исследовано хранение филе трески, окуня и скумбрии от —18° до —20° после предварительного быстрого замораживания в токе воздуха при —40°. Филе хранили в упаковке из криокама и полиэтилена, а также целлофана, после предварительной обработки (2 мин.) пропилгаллатом, аскорбиновой к-той, нордигидрогваяретовой к-той, бутилгидроксизолом. В течение 2—4 месяцев периодически производили хим. и органолептит. анализ. Лучше сохранялась треска, хуже скумбрия; для упаковки наиболее пригоден хлористый винилиден. Применение антиоксидантов излишне.

41478. Влияние скорости замораживания на денатурацию белков рыбы при хранении в холодильнике. Лав (Influence of freezing-rate on the denaturation of cold-stored fish. Love R. M.), Nature, 1956, 178, № 4540, 988—989 (англ.)

Степень денатурации (Д), вызывающей повреждение клеток и мышечных волокон, определялась по кол-ву дезоксирибонуклеиновой к-ты в межклеточной жидкости и по кол-ву белка, растворимого в 5%-ном р-ре NaCl. Установлено, что важным фактором, обуславливающим Д мороженных мышц рыбы, является скорость замораживания рыбы перед закладкой на хранение (время, необходимое для понижения т-ры рыбы от 0 до  $-5^{\circ}$ ), связанная с местоположением и размерами кристаллов льда в мышцах рыбы. Определенной зависимости между жесткостью мышц, Д, скоростью замораживания, т-рой и временем хранения рыбы в холодильнике не установлено. С. Елманов

41479. Изменения температуры карпа, хранимого во льду из пресной воды. Сави, Браччо (Comportamento della temperatura in carpe sottoposte a refri — gerazione con ghiaccio d'acqua comune. Savi Paolo, Braccio Guido), Freddo, 1956, 10, № 4, 51—54 (итал.)

При охлаждении во льду, в воде со льдом, во льду в холодильнике при  $0^{\circ}$  и в холодильнике при  $0^{\circ}$  т-ра рыбы весом 170—530 г достигала  $0^{\circ}$  за 90—120 мин. Наиболее быстрое снижение т-ры рыбы происходит в первые 30 мин. А. Марин

41480. Лед с химическими добавками для консервирования креветок. Фигер, Бейли, Новак (Chemical ices for shrimp preservation. Fieger E. O., Bailey M. E., Novak A. F.), Food Technol., 1956, 10, № 12, 578—583 (англ.)

Изучением влияния различных добавок к обычному льду (хлортетрациклин, Na-бисульфит, NaCl, дубильная к-та, аскорбиновая к-та и др.) на образование меланиновых пятен и бактериальную порчу креветок при их хранении в этом льду во время перевозки от мест вылова к месту переработки установлено, что только Na-бисульфит в течение 2 дней предохраняет креветки от порчи и в течение 15 дней от появления черных меланиновых пятен. Остальные в-ва заметного действия не оказывают. Для установления качества креветок, кроме органолептич. оценки, определяли pH, азот по Несслеру, кол-во поглощенной тканью воды и азот триметиламина. С. Елманов

41481. Консервирование американской сельди антибиотиками. Миллер (Antibiotics for menhaden? Preservatives may help quality cath. Miller Theodore M.), South. Fisherman, 1956, 16, № 6, 93, 95 (англ.)

Использование антибиотиков для консервирования американской сельди решает только часть проблемы сохранения улова. Необходимо: 1) строго соблюдать требования санитарии на судне и при выгрузке рыбы, 2) найти возможность снизить т-ру обработки улова до  $21^{\circ}$ , для замедления автолиза рыбы, 3) не вводить в трюм уже использованную воду, 4) разработать рациональные способы хранения для предотвращения механич. повреждения рыбы, 5) провести опыты по снижению доз антибиотиков и химреагентов (напр.  $\text{NaNO}_2$ ). В. Гурни

41482. Способ предотвращения порчи рыбопродуктов, вызываемой окислением жира. V. Применение бутилоксианизола для посола лососей. Тойма, Тотти, Саруя (Toyama Kenzo, Toshi Tetsu-aki, Saruya Kuman), Нихон суйсан гаккайси, Bull. Japan. Soc. Scient. Fish., 1956, 22, № 3, 198—201 (японск.; рез. англ.)

Лососи после потрошения солили поваренной солью (40% к весу рыбы) с добавлением бутилированного оксанизола (I) (от 0,0125 до 0,1%). Через 10 дней тузлук удаляли и рыбу в чанах засыпали 10% соли. После такой обработки лососи хорошо сохранялись в течение 60 дней, в то время, как необработанные лососи имели признаки порчи через 17 дней. Оптималь-

ная конц-ия I в соли 0,005—0,02% к весу сырой рыбы. Часть IV см. РЖХим, 1957, 33080.

Из резюме авторов  
41483. Возможность использования ультрафиолетовых лучей для сохранения замороженного рыбного филе. Монзини, Боталла (Possibilità d'impiego della luce ultravioletta nella conservazione dei filetti di pesce refrigerati. Monzini A., Botalla G.), Freddo, 1956, 10, № 1, 29, 31, 32 (итал.)

Филе трески, пойманной за 36 час. до начала опыта, облучали в целлофане (исключая последующий контакт со средой) УФ-лучами с длиной волны 2536 Å (проходящими через целлофан с небольшими потерями), помещая на расстоянии 10 см от лампы мощностью 100 вт на 1—2 часа. Облучение удлиняет возможный срок хранения филе на 2—3 дня. При хранении биохимич. и органолептич. изменения были менее интенсивны в филе, подвергнутом УФ-облучению, чем в необлученном. УФ-облучение филе эффективно, но нерентабельно. Н. Славина

41484. Быстрый вакуум-дистилляционный способ определения летучих кислот и летучих оснований в мясе рыбы. Томиама, Кошта, Стерн (A rapid vacuum distillation procedure for the determination of volatile acids and volatile bases in fish flesh. Tomiyama Tetuo, Costa Antonio A. de, Stern Joseph A.), Food Technol., 1956, 10, № 12, 614—617 (англ.)

Приведены рисунки, описание устройства и действия вакуум-дистилляционного аппарата для определения летучих к-т и оснований в мясе рыбы. Преимущество метода: продолжительность определения 5 мин., аппарат портативен, быстро подготавливается к работе и легко перезаряжается, хорошая воспроизводимость получаемых результатов. С. Елманов

41485. Применение электростатического метода копчения в рыбной промышленности. Сикорекский (Zastosowanie wędzenia elektrostatycznego w przemyśle rybny. Sikorski Zdzisław), Przem. spożywczy, 1956, 10, № 9, 370—373 (польск.)

Установлено, что электростатич. копчением сельди при 14 кВ в течение 5 мин. может быть достигнуто отличное качество продукта, длительность копчения может быть сокращена применением ИК-лучей. Необходим точный контроль и регулирования плотности и влажности дыма. З. Ф.

41486. Копчение лосося и форели в копильне Торпи. Хаус, Каттинг (Smoke-curing salmon and trout in the torry controlled kiln. House C. T., Cutting C. L.), Food Manufacture, 1956, 31, № 10, 427—435, 439 (англ.)

Разработана технология копчения лососей в регулируемой копильне. Копчение лососей производят в виде филе или, надрезая со спины, с сохранением головы, но с удалением глаз, жабер и большей части позвоночного хребта. Перед копчением рыбу солят сухой солью или в тузлуке в течение 25—40 час. Начальная т-ра копчения  $27^{\circ}$  (для снижения потерь жира), через 6—7 час. т-ру повышают до  $30^{\circ}$  и к концу копчения до  $38^{\circ}$ . Копчение длится  $<12$  час., вместо 48. Копченые по предложенному способу лососи сухой посолки сохраняются в течение 7—10 дней при  $13-16^{\circ}$  и  $\sim 3$  недель при  $0^{\circ}$ . Соленые в тузлуке — несколько меньше. Способ применим для копчения форели. В. Никонова

41487. Слизь в заливках маринадов и презервов из сельди. Линдеберг (Seglake i sillkonserver. Lindeberg Gösta), Livsmedelsteknik, 1956, 4, № 4, 115—119 (швед.)

Рассмотрены причины образования слизи в тузлуке сельди бочкового посола и заливке презервов в банках, условия жизнедеятельности слизиобразующих



бактерий, в частности оптимальная конц-ия соли (6—18%) для образования слизи бактериями. Отмечено, что слизистые в-ва могут образовываться только из сахарозы, добавление других сахаров тормозит слизееобразование (мальтоза на 38%, фруктоза на 42%, глюкоза на 72%, лактоза на 94%). Указаны мероприятия по предупреждению слизееобразования.

Л. Кондратьева

**41488. О химическом взаимодействии рыбы и заливи-ки в консервах.** Гольдфим (Aperçus sur les phénomènes moléculaires entre le poisson et l'excipient. Goldfium Jean de), Rev. techn. ind. aliment., 1957, 5, № 47, 123—125 (франц.)

Кратко рассмотрены физ.-хим. явления, происходящие в рыбных консервах в масле, а также вопрос об использовании и пищевой ценности отходов рыбо-консервного произ-ва (молоки, икра, печень).

А. Емельянов

**41489. Сернистые соединения в банках с консервированным тунцом.** Пиготт, Стансби (La sulfuration dans les boîtes de conserves de thon. Pigott Georges, Stansby M. E.), Rev. conserve France et Union franc., 1956, 11, № 1, 61—64, 66, 67 (франц.)

Рассмотрен возможный механизм образования FeS в жестяных банках с тунцом, достигающего максимума обычно через 24 часа после стерилизации и ведущего к потемнению продукта и потере им товарного вида. Вредное действие оказывают недостаточно тщательная очистка рыбы, чрезмерное сокращение длительности предварительной варки, замедленность отдельных процессов охлаждения, расфасовки, закатки, термич. обработки. Применение белой жести недостаточно эффективно. Библ. 12 назв.

В. Павлова

**41490. Приправы в рыбной промышленности.** Брун (Senf und Worcestersoße als Würze in der Fischindustrie. Bruhn Hermann), Allgem. Fischwirtschaftszeitung, 1957, 9, № 1, 122—124; Fischwaren- und Feinkostind., 1957, 29, № 6, 98—99 (нем.)

Обсуждение норм прибавления горчицы в различных соуса. Описание и применение соуса «Ворчестер».

Л. К.

**41491. Порча рыбных продуктов, обусловленная окислением жира.** Часть II. Окислительное прогоркание сельдяного жира в кормовой муке. Комаки, Ми-ва, Киносита, (Komaki Shigeshi, Miwa Katsutoshi, Kinoshita Echiko), Суйсантё хоккайдо-ку суйсан кэнкюсё кэнкю хоко ку, Bull. Hokkaido Reg. Fish. Res. Lab., 1956, № 14, 96—101 (японск.; рез. англ.)

Изучалось изменение свойств метиловых эфиров олеиновой (I), линолевой (II) к-т и жирных к-т сельдяного жира (III), смешанных с нагретой и сырой кормовой мукой и хранившихся 3 месяца при ~20°. Свойства эфиров изменяются примерно одинаково, за исключением показателей окислительного прогоркания (ПОП), перекисных чисел (ПЧ) и содержания к-т, нерастворимых в петр. эфире. Только на 1-й стадии ПОП I и III несколько выше в сырой муке, чем в нагретой. Не отмечено заметных изменений коэф. экстинции ( $E_{1\text{см}}^{1\%}$ ) для I и II при 232,238 мк, но изменения наблюдались для III. Понижение коэф. экстинции при 232 мк связано с уменьшением сопряженных двойных связей, а тенденция изменений коэф. экстинции при 280 мк аналогична изменениям ПЧ. Процесс окислительного прогоркания смеси жирных к-т, входящих в состав сельдяного жира, очевидно, схож со схемой окисления отдельных жирных к-т (напр. олеиновой); решающее значение в механизме этого процесса имеют строение жирных к-т и степень ненасыщенности или влияние сопряженных связей. Часть I см. РЖХим, 1957, 36407.

Резюме авторов

**41492. Содержание фтора в чае.** Зиммерман, Хитчкок, Гвиртсман (Fluorine in food with special reference to tea. Zimmermann P. W., Hitchcock A. E., Gwirtsman J.), Contris Boyce Thompson Inst., 1957, 19, № 1, 49—53 (англ.)

Методом (Willard H. N., Winter O. B., Analyt. Chem., 1933, 5, 7—10) установлено, что японские сорта чая содержат F (ч. на 1 млн. ч. сухого в-ва) 72—115, китайские 131—178, цейлонский 81, индийский 82. Содержание F в водн. вытяжках после настаивания чая в течение 3 мин. 0,8—1,7, после кипячения в течение 3 мин. 1,0—1,8. В листьях томата, люцерны, сельдерея после фумигации HF кол-во F возрастает пропорционально конц-ии фумиганта. Молодые листья всех растений богаче F, чем старые. Плоды, семена и стебли содержат F значительно больше, чем листья. В. Гурни

**41493. Изучение воздействия муссона на состав кофе.** Бхатия, Натараджан, Йенгар, Нараянан, Радхакришнан (A preliminary study on monsooning of coffee. Bhatia D. S., Natarajan C. P., Iyengar J. R., Narayanan K. M., Radhakrishnan K. L.), Bull. Centr. Food Technol. Res. Inst. Mysore, 1956, 5, № 11, 261—262 (англ.)

Зерна кофе после воздействия муссона, приобретают золотистую окраску и мягкость вкуса, что ценится потребителями Франции, Норвегии, Швейцарии и Среднего Востока. Для воспроизведения действия муссона зеленые зерна кофе *Arabica* и *Robusta* в джутовых мешочках (12,7 × 15,2 см), уложенных друг на друга в 3 ряда, 21 день выдерживали в воздухонепроницаемой камере, в условиях, имитирующих воздействие муссона, при 26—28° и влажности воздуха 91%. Не наблюдали существенного различия в хим. составе зерен зеленых, обработанных в камере и подвергнутых воздействию муссона. Содержание общего N в водн. экстракте возрастает в начальной стадии воздействия муссона, но в той же степени падает в последней стадии. Влажность зерен кофе после обработки в камере возросла с 9 до 15%, объем их увеличился в 2 раза, они приобрели золотистую окраску и мягкость вкуса, подобно подвергнутым действию муссона, что связывают с деятельностью ферментов.

В. Гурни

**41494. Лабораторная методика сравнительной оценки дыма курительных изделий.** Шахновский Л. Н., Табак, 1957, № 2, 32—35

Критически рассмотрены различные существующие методы лабор. выкуривания табачных изделий. В результате изучения процесса естественного курения установлено, что для оценки качества табачного дыма результаты анализов надо рассчитывать не на 100 г общего кол-ва сгоревшего табака, а на одну затяжку определенного объема. Описана конструкция предлагаемого автором прибора для автоматич. выкуривания изделий, обеспечивающего постоянство объема засасываемого кол-ва дыма за двухсекундную затяжку.

Г. Диккер

**41495. Быстрое спектрофотометрическое определение качества ванильных экстрактов.** Померанц, Голдблит, Проктор (Vanilla evaluation. Rapid spectrophotometric technique for evaluation of vanilla extracts. Pomerantz Reuben, Goldblith Samuel A., Proctor Bernard E.), J. Agric. and Food Chem., 1957, 5, № 4, 292—293 (англ.)

Описан быстрый способ определения качества ванильных экстрактов комбинированным прибором, состоящим из спектрофотометра и электронной катодно-лучевой трубки, служащей анализатором. Спектрометрич. кривые при 400—700 мк наблюдаются на экране трубки. Результаты оценивают при помощи спец. сетки. Показания катодной трубки можно фиксировать, используя осциллографич. камеру. Исследова-

нием водн. и спирт. проб экстрактов 4 натуральных и 7 фальсифицированных проб ванили установлено, что спектральные кривые натуральной ванили имеют один и тот же характер, но отличаются друг от друга по проценту светопрозрачности, в зависимости от сорта. Кривые фальсифицированных образцов резко отличаются от кривых натуральных образцов по проценту светопрозрачности при 700 мμ. Спирт. вытяжки натуральных и фальсифицированных препаратов дают кривые при всех конц-ях. Водн. вытяжки натуральных препаратов 60%-ной конц-ии не могут быть анализированы описанным методом, так как картина маскируется другими в-вами, растворимыми в воде.

В. Гурни

41496. Исследование консервированного хрена. VI. Изменения активности ферментов при обработке корней хрена. Кодзима, Мацусита (Kojima Misao, Matsushita Bun'ichi), Хакко когаку дзасси, J. Ferment. Technol., 1957, 35, № 2, 70—76,7 (японск.; рез. англ.)

Изучено влияние различных способов измельчения, различных р-рителей и т-р экстракции на активность амилазы, инвертазы, пероксидазы, липазы и протеазы корня хрена. Значительные кол-ва амилазы, инвертазы и пероксидазы извлекаются даже при разрезании корня только на 4 части. Для экстракции наиболее пригоден 5%-ный р-р NaCl. При 60° амилаза хрена почти полностью инактивируется, активность липазы несколько снижается, активность пероксидазы не изменяется, а активность инвертазы и протеазы возрастает. При 65° содержание в хрене аллигоричного масла несколько снижается. Часть V см. РЖХим, 1958, 37993.

Г. Новоселова

41497. Сравнение качества соусов, изготовленных из замороженного ревеня и из молодых его побегов, выращенных зимой в теплом помещении. Хоп, Чипман (Comparison of sauces made from forced and frozen rhubarb. Hope G. W., Chipman E. W.), Canad. Food Inds, 1957, 28, № 12, 11—12 (англ.)

Опыты, проведенные с 9 сортами ревеня, показали, что для большинства сортов соус, изготовленный из молодых свежих побегов, получает более высокую органолептическую оценку, чем изготовленный из замороженного сырья. Наилучшие результаты дает замораживание ревеня, предварительно нарезанного на кусочки и смешанного с сахаром.

Т. Сабурова

41498. Экономичное использование поваренной соли. Мак-Киннон (Savings in salt handling depend on volume, quality. MacKinnon Charles E.), Food Pakcer, 1957, 38, № 13, 14—15 (англ.)

Для произ-ва овощных консервов требуется соль самой высокой степени очистки, гранулированная или в форме таблеток. Другие отрасли промышленности потребляют соль менее чистую, в кусках. Описаны рациональные способы транспортирования, разгрузки, хранения и распределения соли на произ-ве в виде таблеток, гранул, рассола, указаны виды оборудования, сокращающие потери и затраты труда. М. Серебряков

41499. Глутаминовая кислота. Ванренгерем (Het glutaminezuur. Venrentergem Oscar), Fermentatio, 1957, № 5, 214—224 (флам.)

Рассмотрены свойства глутаминовой к-ты и ее производных, в особенности мононатриевой соли глутаминовой к-ты и применение последней при произ-ве пищевых продуктов в США, Китае, Японии. Библиограф.

41500. Обзор истории развития применения химических способов консервирования пищевых продуктов. Илич (Jedan osvrt na hemiska sredstva za konzervisanje životnih namirnica u svetlu novijih shvatanja. Ilić Vukasin), Tehnika, 1957, 12, № 1, Prehranbena ind., 11, № 1, 10—15 (сербо-хорв.; рез. англ.)

В свете современных представлений рассмотрена история развития применения консервантов (К). Классифицированы применяемые в настоящее время К с указанием их назначения. Описаны свойства, преимущества и недостатки К.

Из резюме автора

41501. Упаковка пищевых продуктов. Пованович (O pakovanju prehranbenih proizvoda. Jovanović Radomir), Tehnika, 1957, 12, № 7; Prehranbena ind., 11, № 7, 108—111 (сербо-хорв.; рез. англ.)

Рассмотрены способы упаковки зернопродуктов, сахара, мяса, масел, молочных продуктов, продукции бродильного произ-ва, свежих плодов и овощей в тару из жести, стекла, картона, дерева и пластмасс.

Из резюме автора

41502. Упаковка замороженных продуктов. Дейвисон (Frozen foods packaging. Davison F. B.), Austral. Food Manufact., 1957, 27, № 4, 32, 34 (англ.)

Рассмотрены основные требования, предъявляемые к упаковочным материалам и таре, применяемой для расфасовки замороженных продуктов: защита продукта от высыхания, от окисления O<sub>2</sub> воздуха и приобретения посторонних запахов, компактная форма, удобная для укладки, красивое внешнее оформление. Для расфасовки замороженных готовых кулинарных изделий или полуфабрикатов рекомендуются алюминиевые лоточки, пакеты из пластич. пленки, в которых непосредственно разогревают и варят продукт в кипящей воде, металлич. консервные банки, коробки из многокрасочного картона, обернутые в пергаментную бумагу.

Т. Сабурова

41503. Развитие производства пленок для упаковок. Сенз (The growth of packaging films. Senz Herbert), Cornell Engr, 1957, 23, № 1, 19—23 (англ.)

Экономический обзор развития произ-ва и сбыта и перспективы расширения потребления в США различных синтетич. пленок для упаковки пищевых и непищевых продуктов. Приведены сравнительные данные для алюминиевой фольги и различных видов бумаги.

С. Светов

41504. Схема испытания и оценки качества лакированных консервных банок из черной жести. Герман, Мюллер (Prüf- und Beurteilungsschema für lackierte Schwarzblech-Konservendosen. Herrman J., Müller B.), Nahrung, 1957, 1, № 2, 135—147 (нем.; рез. англ., франц., русск.)

Уточнены балльные оценки результатов, получаемых при испытаниях лакированных банок. Качество лакированных банок характеризуют испытанием на привкус от лаковой пленки, на пористость покрытия (дифференцировано для сварных и цельнотянутых банок), на устойчивость к стерилизации с модельными жидкостями (1%-ный р-р уксусной к-ты, 3%-ный р-р NaCl, смесь 0.5%-ной уксусной к-ты и 3%-ного р-ра NaCl, смесь 1%-ного р-ра лимонной к-ты и 20%-ного р-ра сахар), на переход железа из банок через лаковую пленку в указанные модельные р-ры. По каждому из испытаний приведены балльные оценки в зависимости от качеств. признаков или колич. показателей. Приведены данные, характеризующие соотношение между модельными жидкостями и пищевыми продуктами по их агрессивности к лакированным банкам из черной жести.

В. Грязиво

41505. Сохранение качества скоропортящихся продуктов при их транспортировании на платформах и грузовиках. Джонсон, Брейкайрон (Protecting perishable foods during transportation by truck. Johnson Harold D., Breakiron P. L. Agric. Handb. U. S. Dept Agric., 1956, № 105, ii, 40 pp., ill.) (англ.)

41506. Современное оборудование склада для хранения пищевых продуктов. Фрику (L'implantation



moderne d'un entrepôt d'alimentation. Frisou R.), Manutention, 1957, 6, № 42, 81-84 (франц.)

Описание организации работы в пакагузе в Ангюле-ме при ежедневной отгрузке 200 т продуктов. Склад обслуживают 140 человек. Погрузка и укладка товаров механизированы. Т. Сабурова

**41507 С. Продукты переработки плодов и овощей. Методы определения содержания растворимого сухого вещества (Produkty owocowe i warzywne. Oznaczenie ekstraktu).** Польск. стандарт PN-56, A-75042, 1957 (польск.)

**41508 П. Метод и аппарат для сгущения жидкостей. Экстром (Method and apparatus for concentrating liquids. Eckstrom Albert W.)** [Blaw-Knox Co.]. Пат. США 2777514, 15.01.57

Способ сгущения жидкостей, чувствительных к высоким т-рам (напр., соков цитрусовых плодов и т. п.), путем выпаривания при низких т-рах под вакуумом включает следующие операции: сжатие паров хладагента, поступающего извне в выпарной аппарат; отвод образующегося при сжатии в компрессоре тепла к воде через теплообменник, в котором при этом конденсируются пары хладагента; испарение части нагретой таким образом воды под вакуумом; подвод образующихся водяных паров для подогревания обрабатываемой жидкости, также находящейся под вакуумом; охлаждение другой части воды с помощью сжиженного в теплообменнике хладагента; конденсирование паров обрабатываемой жидкости этой охлажденной водой; снижение т-ры нагревающейся при этом воды добавлением к ней охлажденной воды; удаление из аппарата излишка нагретой воды. Для осуществления всех этих операций предлагается одно- или двухкорпусный выпарной аппарат. Дан схематич. чертеж аппарата. С. Светов

**41509 П. Варочный аппарат для комковатых и кусковых кормовых и пищевых продуктов. Хардт (Garvorrichtung für knollige oder stückige Futter- oder Lebensmittel. Hardt August).** Пат. ФРГ 958262, 14.02.57

Патентуется конструкция варочного аппарата, в котором теплоносителем является циркулирующий влажный воздух. Подогреваемая снизу вертикальная циркуляционная шахта расположена или в центре аппарата, или окружает его. В зависимости от емкости аппарата и вида топлива (масло, газ) конструируется одна или несколько шахт. Продукты варятся при 100-130°, что исключает их подгорание; исключено прогорание поверхности нагрева аппарата. В. Гурни

**41510 П. Изготовление из гидролизованного крахмала красителя для карамели. Фетцер (Caramel color manufacture from starch hydrolysates. Fetzner Walter R.)** [Standard Brands Inc.]. Пат. США 2767108, 16.10.56

Подкисленную крахмальную патоку 42-45° Вэ с глюкозным эквивалентом 30-58 и pH 0,5-2,0 нагревают при 93-121° до уд. вращения <110°. После этого добавляют аммиак в кол-ве 0,75-3% от веса сухих в-в патоки, нагревают при 128-138° до получения требуемого цвета, охлаждают и разводят водой до нужной конц-ии. В. Реутов

**41511 П. Метод обработки бобов какао и продуктов их переработки. Джонс (Method of treating cocoa beans and product thereof. Jones Harold E.).** Пат. США 2745746, 15.05.56

Патентуется способ обжарки бобов какао для изготовления шоколада и какао, не ароматизированных искусств. в-вами. Способ обеспечивает интенсификацию натурального шоколадного аромата и улучшает вкус конфет, напитков, мороженого и других продук-

тов, изготовленных с добавлением какаопродуктов из бобов, обжаренных новым способом. Бобы предварительно частично обжаривают в цилиндрич. барабане в течение 20 мин., отделяют какаошеллу и получают крупку, которую возвращают в барабан, добавляют на 100 кг крупки р-р, содержащий 2 кг NaHCO<sub>3</sub> в 19 л горячей воды. Крупку перемешивают с р-ром в течение 30 мин. и продолжают обжарку в течение 1,5-2 час., удаляя ~95% влаги. Затем крупку охлаждают и используют для произ-ва шоколада, какао и других продуктов обычным способом. Т. Ермакова

**41512 П. Устройство для темперирования жидких и густых текучих масс, преимущественно кондитерского производства. Золлих (Umlaufende Schabevorrichtung für ringförmige, innen und außen beheizte oder gekühlte Förderkanäle für Flüssigkeiten und Massen, vorzugsweise des Süßwarengewerbes und der Schokoladenindustrie. Sollich Robert).** Пат. ФРГ 960151, 14.03.57

Патентуется конструкция устройства, в котором обрабатываемая масса подается насосом в кольцеобразный узкий канал, стенки которого обогреваются или охлаждаются протекающей в рубашке водой. В канале установлено вращающееся кольцо со скребками, которые перемешивают протекающую массу и соскабливают ее со стенок канала. Приведена схема устройства. В. Реутов

**41513 П. Способ производства тугоплавкого шоколада. Кемпф, Дауни (Finished chocolate product. Kempf Norman W., Downey Paul J.)** [General Foods Corp.]. Пат. США 2760867, 28.08.56

Для изготовления шоколада, который не плавится при т-ре выше точки плавления масла какао, готовую шоколадную массу, содержащую сухое молоко, тщательно смешивают с водой, которую добавляют распылением в кол-ве ~1-3%. Смешивание производят при 30-35°. Добавляемая вода поглощается нежировыми частицами молока, которые при этом разбухают. Пример. К шоколадной массе, содержащей 10 в. ч. какао тертого, 18 в. ч. сухого молока, 47 в. ч. сахара и 15 в. ч. масла какао, после первой обработки добавляют еще 15 в. ч. масла какао и после конширования перекачивают в смеситель. В процессе перемешивания массы в течение 1 часа при 33-34° к ней постепенно добавляют разбрызгиванием 2 в. ч. воды. Эмульсии, содержащей 0,2 в. ч. лецитина. Вязкость массы вначале увеличивается, затем, по мере перемешивания, приближается к первоначальной. В. Реутов

**41514 П. Уменьшение вкуса и запаха изделий из орехов кола. Энгелхардт (Verfahren zur Herstellung von geschmacks- und geruchsveredelten Colanulprodukten. Engelhardt Leopold, jun.)** [Konidima Werk Engelhardt & Heiden]. Пат. ФРГ 953845, 6.12.56

Сырые или обжаренные орехи (неизмельченные или измельченные) обрабатывают адипиновой, молочной или винной к-тами или их р-рами в присутствии водяного пара при повышенном давлении. Одновременно может быть применена обработка диастазом (препарат или солод), продукт супат или обжаривают. (Обработка диастазом при ~70° заменяет обработку к-той.) Полученный продукт применяют при произ-ве заменителя кофе или для других целей. Если требуется, к продукту добавляют жир и сахар, и коншируют с жиром и сахаром (после обработки к-той или в процессе ее). Пример: 100 кг сырых измельченных орехов смешивают с 40 кг 0,2 н. р-ра HCl, хорошо перемешивают, оставляют на несколько часов и обжаривают при 180°, получая 80 кг массы улучшенного вкуса. А. Антокольская

**41515 П. Метод обработки, придающей хрупкость ореховому ядру. Бейли (Method for making nut**

kernels friable. Bailey David R.). Пат. США 2761781, 4.09.56

Патентуется способ обработки миндаля, кэшью, фундука, сои, заключающийся в разрыве внутренних тканей увлажненных орехов путем трехкратной обработки ядер  $\text{CO}_2$  под давлением. Ядра погружают в воду при  $0^\circ\text{--}49^\circ$  на 0,5—5 мин., а затем для отставания оболочки выдерживают в чану 15—30 мин. во влажном состоянии. Последующая подсушка ядер горячим воздухом в сетчатом барабане для миндаля не обязательна. Обработку  $\text{CO}_2$  производят в закрытом сосуде под давлением газа 45—50 атм, первый и второй раз в течение 8 мин, а третий раз в течение 20—30 мин. После каждой обработки давление снижают до атмосферного на несколько минут. Плотность ядер орехов уменьшается и для миндаля падает с 1,04—1,07 до 0,90—0,92. Обработанные ядра сушат. Несоблюдение необходимых интервалов между обработкой давлением и разрежением вызывает чрезмерный разрыв тканей ядра и измельчение.

М. Серебряков

41516 П. Хранение персиммонов, освобожденных от вяжущих элементов. Тиё. Японск. пат. 2087, 23.03.56

После освобождения от вяжущих элементов с помощью  $\text{CO}_2$ , плоды помещают в герметич. полиэтиленовые пакеты, не пропускаемые для воздуха и влаги. Незначительное кол-во  $\text{CO}_2$ , поглощенное плодами и постепенно выделяющееся при хранении, обеспечивает возможность длительного хранения персиммонов и заменяет вытеснение воздуха из мешков при помощи  $\text{CO}_2$ .

Ю. Козловский

41517 П. Картофель, нарезанный гофрированными ломтиками. Стамер (Sliced corrugated potato products. Stahmer Bernhardt). Пат. США 2769715, 6.11.56

Патентуется способ резки картофеля плоскими круглыми ломтиками, имеющими гофрированную поверхность, что придает жареному картофелю особый вкус, напоминающий вкус сыра. Бороздки на нижней и верхней поверхности ломтика располагаются под углом  $30\text{--}90^\circ$ . Толщина перемычек между бороздками 0,05—1,52 мм, число бороздок 2—5 на 1 см, глубина бороздки 0,51—2,03 мм. Взаимное расположение бороздок на обеих поверхностях ломтика может быть также параллельным.

Т. Сабурова

41518 П. Способ приготовления пищевых продуктов. Смит (Method of cooking comestibles. Smith Norace L., Jr) [H. W. Lay & Co., Inc.] Пат. США 2767095, 16.10.56

Для приготовления, напр., картофеля, жаренного ломтиками, путем погружения в нагретую жидкость (растительное масло при  $150\text{--}200^\circ$ ), находящуюся в открытом для доступа воздуха сосуде, патентуется усовершенствованный способ, уменьшающий или устраняющий вредное влияние поглощаемого  $\text{O}_2$  на качество масла (быстрое прогоркание) продукта. В процессе жарения масло непрерывно удаляют, подогривают до требуемой  $t$ -ры и одновременно с этим или после подогривания удаляют из масла воздух, после чего подогретое и дезаэрированное масло снова поступает для использования. Удаление растворенного в масле воздуха осуществляют путем продувания под вакуумом водяного пара через распыляемое масло. Приведены схемы двух вариантов установки.

С. Светов

41519 П. Установки для стерилизации плодовых соков. Бени (Sterilisierapparat. Böhni Friedrich Johann). Швейц. пат. 316143, 15.11.56

Патентуется конструкция установки для поточной стерилизации соков. Установка состоит из камеры, в одну из стенок которой смонтированы параллельно расположенные электроды, присоединенные к питаю-

щему кабелю. Вторым проводом служит изолированный с наружной стороны корпус камеры. Через камеру непрерывным потоком проходит сок, замыкающий электрич. цепь и нагревающий до  $t$ -ры, необходимой для его пастеризации или стерилизации.

Г. Новоселова

41520 П. Метод производства замороженного цитрусового концентрата повышенной стойкости. Брент, Браун, Рой (Method of producing frozen citrus concentrate of improved stability. Brent Jewell Allen, Brown Wallace W., Roy Wallace R.) [Minute Maid Corp.]. Пат. США 2724652, 22.11.55

Полученный из цитрусовых плодов сок разделяют на две фракции (Ф): 1-ю Ф, содержащую основную массу мякоти, и 2-ю Ф, представляющую собой сок, содержащий  $< 3\%$  мякоти. 1-ю Ф стерилизуют  $\geq 3$  мин. при  $57\text{--}85^\circ$  (предпочтительнее  $63\text{--}68^\circ$ ) и охлаждают. 2-ю Ф концентрируют при  $t$ -ре ниже  $t$ -ры стерилизации. Смешивают 1-ю с 2-й Ф, расфасовывают в тару и замораживают; хранят при  $-23^\circ$ . Приведена технологич. схема процесса обработки.

М. Гарденин

41521 П. Способ производства глутаминовой кислоты из молочных продуктов. Фроке (Procédé de fabrication d'acide glutamique à partir de produits laitiers. Froquet Léonard). Франц. пат. 1419549, 21.06.56

Обезжиренное молоко свертывают сычужным ферментом, калье гидролизуют  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в автоклаве. Гидролизат смешивают с теплой водой, нейтрализуют известью и обесцвечивают животным углем. Затем массу фильтруют, фильтрат сгущают под вакуумом и глутаминовую к-ту (I) кристаллизуют при  $0^\circ$ . Пример. 100 л обезжиренного молока с кислотностью  $\sim 20^\circ$  свертывают 10 мл сычуга крепостью 10 000 ед. при  $30^\circ$ . Через 1 час сгусток прессуют под давл. 2—3 кг, получают 8 кг калье влажностью 50%. Калье гидролизуют в автоклаве смесью 2 кг  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1,84) и 2 л воды при  $130^\circ$  в течение 3 час. или при  $120^\circ$  4 часа. Гидролизат в чане из нержавеющей стали разбавляют 24 л теплой воды и выдерживают при  $t$ -ре  $\leq 60^\circ$ , нейтрализуют 3 кг извести до pH 6, прибавляют 0,28 кг животного угля и 100 г  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , при помешивании выдерживают 10 мин. при  $60^\circ$ . Проверяют отсутствие в р-ре Са и, если надо, добавляют еще барита или  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . После фильтрации сгущают до 10 л, кристаллизуют I при  $0^\circ$  и сушат в вакууме. Выход I 1 кг. Для получения безводн. монокристаллического р-р перед кристаллизацией нейтрализуют 280 г NaOH и сушат. Выход 1,15 кг.

Н. Брио

41522 П. Поглощение кислорода. Скотт (Deoxygenating process and product. Scott Don) [Ben L. Saretti]. Пат. США 2758932, 14.08.56

Для удаления свободного  $\text{O}_2$  из воздуха, находящегося в герметич. упаковке с сухим окисляющимся пищевым продуктом, в упаковку до ее герметизации помещают препарат (II), поглощающий  $\text{O}_2$ . II содержит воду, глюкозу, ферментную систему, обладающую активностью оксидазы глюкозы и каталазы, загуститель (агар, желатина, альгинаты, камеди, карбоксиметилцеллюлозы, пектин или неорганич. загуститель, напр. силикагель), консервант (при достаточно высоком содержании глюкозы консервант не нужен), буфер (фосфат щел. металла,  $\text{CaCO}_3$ , ацетат Na), предотвращающий понижение pH до  $< 3\text{--}4$  путем нейтрализации образующейся глюконовой к-ты. Напр., ферментную систему диспергируют в забуференном водн. р-ре, содержащем глюкозу, дегидрацетовую к-ту и агар. Полученная дисперсия содержит 35% глюкозы, 0,4% дегидрацетовой к-ты, 1,5% агара, оксидазу глюкозы в кол-ве 100 ед. Саретта на 1 мл, каталазу в кол-ве 25 ед. Саретта на 1 мл, кислый фосфор Na в конц-ии 0,1 M и имеет pH 6,0. II отделяют от содержа-



щегося в упаковке продукта водонепроницаемой, но газопроницаемой перегородкой или капсулей из целлофана, парафинированной бумаги, бумаги, обработанной смолами, полифильма, стирена, полиэтилена, поливинила.

С. Светов

См. также: раздел *Техническая биохимия* (Выпуск Биологическая химия) и рефераты: Содержание меди в пищевых продуктах 15868Бх. Определение витамина В в зернопродуктах 14731Бх. Действие восстановителей на белки клейковины 14786Бх. Содержание витаминов В<sub>1</sub>, В<sub>2</sub> и РР в основных сортах хлеба

15870Бх. Улучшение питательных качеств хлеба путем введения в него витаминов, минеральных солей и белков 15871Бх. Ферменты в плодах и овощах 15291Бх. Изменения содержания витамина С в томатах 15265Бх. Содержание аскорбиновой кислоты в апельсинах 15366Бх. Влияние азотных удобрений на содержание аскорбиновой к-ты в клубнях картофеля 15268Бх. Образование ликопина в томатах 15298Бх. Содержание аскорбиновой к-ты в плодах ююбы 15861Бх. Изучение сброженного молока 15094Бх. Пищевая ценность сыра 15872Бх. Гидролиз лактозы в молочных продуктах 14911Бх

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ (Часть 4)

### СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ. ПЛАСТМАССЫ

Редакторы А. А. Жданов, Н. С. Левкина

41523. Развитие производства синтетических пластмасс и синтетического каучука. Фрейтаг (Synthese-Kunststoff. Rekorderzeugung von Synthese-Kunststoff und -Kautschuk-Stürmisches Tempo im Ausbau der Kapazitäten. Freitag Rudolf), Maschinenmarkt, 1957, 63, № 60, 13—14 (нем.)

Мировая продукция пластмасс (преимущественно на основе нефтехимич. сырья) превысила 3 млн. т. Учитывая высокие темпы роста выпуска пластмасс, предполагается, что в начале 60 гг. мировое произ-во пластиков достигнет 10 млн. т. К 1957 г. мощность предприятий по выработке синтетич. волокна достигла 2 млн. т при мировом произ-ве натуральной шерсти в 1,8 млн. т. Произ-во СК в США достигло 1 млн. т, причем стоимость СК в настоящее время составляет 50% от стоимости НК.

Л. Песин

41524. Результаты исследовательских работ в области синтетических смол за 1956 г. Имото, Дзюси како, Resin Finish. and Applic., 1957, 6, № 5, 1—5 (японск.)

Обзор. Библ. 17 назв.

В. Иоффе

41525. Разработка высококачественных конструкционных материалов. Венде (Der Kampf um die Entwicklung von hochwertigen Konstruktionswerkstoffen. Wende Alfred), Wiss. Ann., 1956, Beih., 249—252 (нем.)

Краткий обзор организации н.-и. работ по макромолекулярной химии и технологии высокополимеров в ГДР.

Л. Песин

41526. Механические свойства полимеров. Тобольский (The mechanical properties of polymers. Tobolsky Arthur V.), Scient. Amer., 1957, 197, № 3, 120—126, 128, 133—134 (англ.)

Рассмотрены с общепринятых представлений соотношения между механич. свойствами полимеров и их мол. структурой; стеклообразное, каучукоподобное и вязко-текучее состояние аморфных полимеров; изменение свойств полимеров при образовании поперечных связей; влияние размеров молекул и их ориентации на механич. свойства; кристаллич. полимеры и их структура и влияние степени кристалличности на свойства полимеров.

В. Лапшин

41527. Производство и применение пластмасс. Пейкерт (Kunststoffe in der Wirtschaft und ihre Anwendungsmöglichkeit. Peukert Heinz), Industriekurier Wochenausg. Techn. und Forsch., 1956, 9, № 16, 208, 210 (нем.)

Обзор термич. и хим. свойств некоторых типичных пластмасс по сравнению со свойствами важнейших металлов и стекла. Начало см. РЖХим, 1957, 61979.

Л. Песин

41528. Промышленность пластмасс в ГДР. Хейнрих (Průmysl plastických hmot v Německé demokratické republice. Heinrich W.), Chem. průmysl, 1957, 7, № 6, 330—333 (чешск.)

Приведены данные о произ-ве пластмасс в ГДР, США, Великобритании, Франции и Италии за 1955 г. Показано, что в ГДР 35% приходится на терморезистивные пластики и 65% на термопласты, из которых 50% — поливинилхлоридные материалы. 80% пластмасс в ГДР перерабатывается в изделия технич. назначения и 20% — в изделия широкого потребления. Отмечено, что в 1956 г. в ГДР возросшую потребность в пластмассах не удалось удовлетворить полностью ни за счет увеличения выпуска пластиков пром-стью, ни за счет импорта.

Л. Песин

41529. Пластмассы и переработка пластмасс на германской промышленной выставке 1957 г. в Ганновере. Хаузен (Kunststoffe und Kunststoff-Verarbeitung auf der Deutschen Industrie-Messe Hannover 1957. Hausen Josef), Kunststoffe, 1957, 47, № 7, 338—358 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Обзор экспонированных пластик. материалов и оборудования для переработки их в изделия. Представлены прессматериалы (ПМ) на основе эпоксидных смол с полиамидным волокном в качестве наполнителя, обладающие высокой износостойкостью, и ПМ GL-125 (I), наполненные весьма коротким стекловолокном и перерабатываемые в изделия методом пресслечения. I пригоден к употреблению после 3 месяцев хранения при 25°, перерабатывается при 165° под давл. 50—150 кг/см<sup>2</sup>, усадка получаемых изделий 0,2—0,4%, уд. объемное сопротивление 10<sup>15</sup> ом см, tgδ при 1 Мгц 0,025.

Л. Песин

41530. Роль пластмасс в электронной микроскопии. Кусида, Кэмикару эндзиниярингу, Chem. Engng, 1957, 2, № 6, 536—542 (японск.)

В электронной микроскопии для изготовления пленочных покрытий, используемых при исследованиях различных в-в, применяют полиметилметакрилат, полистирол, ацетилцеллюлозу, эпоксидные смолы, полиамиды и др. Библ. 38 назв. См. РЖХим, 1957, 78390.

В. Иоффе

41531. Техника в изготовлении точных моделей. Кёпф (New techniques in model making produce perfect prototypes of G. E. small appliances. Koepf Rudy), Industr. Design, 1956, 3, № 1, 106—111, 122 (англ.)

Разработан метод изготовления точных моделей путем отливки их из фенольных, фурановых, эпоксидных и полиэфирных смол. Описаны технология изготовления форм и их свойства.

С. Туманов

41532. Исследования по смазочным пленкам и пластмассам, содержащим дисульфид молибдена. Эскалес (Erfahrungen mit Molybdän-Disulfid-Schmierfil-

men und Molybdän-Disulfid-haltigen Kunststoffen. Escalés E.), Kunststoffe, 1957, 47, № 2, 99—100 (нем.)

Синтетические полимеры, наполненные  $\text{MoS}_2$  (выпускаемые пром-стью под марками «моликот»), обладают оптимальным коэф. трения и высокой стойкостью на истирание. Эти материалы наносят на трущиеся части деталей в виде лаковых пленок толщиной 5—12,5  $\mu$ , используя в качестве связующих кремнийорганич. или эпоксидные смолы, а также поливинилбутираль. Из теплостойких пластиков, на основе фибры, ацетилцеллюлозы, политетрафторэтилена, политрифторхлорэтилена, полиуретанов, кремнийорганич. смол, эпоксидных смол и в некоторых случаях фенольных и аминосмол, наполненных  $\text{MoS}_2$ , изготавливают самосмазывающиеся подшипники, применяемые в различных механизмах. Л. Песин

41533. Способы идентификации пластмасс. Части I, П. Нагано, Пурасутяккусу, Japan Plastics, 1956, 7, № 9, 39—49; № 12, 37—43

I. Описаны способ идентификации пластмасс путем сжигания, определением по цветным р-циям Либермана-Шторха [основан на применении  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ ] и Винтерхейдта [основан на применении  $(\text{ClCH}_2\text{COOH})$  или  $(\text{Cl}_2\text{CHCOOH})$ ], а также способы идентификации фталевой к-ты, фенола, резорцина, винилиденхлорида, уксусной к-ты, нитроцеллюлозы, формальдегида, ацетальдегида, нитрогруши и др.

II. Описаны аналитич. методы определения в пластмассах содержания галогенов, азота, серы, а также кислотного и гидроксильного чисел и коэф. омыления. Рассмотрены некоторые новые аналитич. методы, основанные на применении ИК-спектров, в частности для определения содержания мономера в полимере (стирол в полистироле, метилметакрилат в полиметилметакрилате). Подробно описан метод Капельмейера, а также метод Града и Дунна (см. РЖХим, 1954, 43517), позволяющие определить содержание мочевины и формальдегида в мочевиноформальдегидных смолах. В. Иоффе

41534. Идентификация смол и пластмасс с помощью инфракрасных спектров. Хуммель (Über die Identifizierung von Kunststoffen und Harzen sowie ihren Erzeugnissen durch ihre Infrarotspektren. Hummel Dieter), Kunststoffe, 1956, 46, № 10, 442—450 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Рассмотрены теоретич. и практич. границы применимости ИК-анализа. Дана упрощенная десятичная классификация полимеров. Для систематизации полученных данных и облегчения идентификации предложено использование перфорированных карточек.

В. Пахомов

41535. Свойства и испытание пластмасс. Часть 9. Ливер, Рис (The properties and testing of plastics materials. Part 9. Lever A. E. Rhys J.), Plastics, 1956, 21, № 231, 359—360; 1957, 22, № 232, 31—32; № 233, 69—70; № 234, 107—108; № 235, 141—142, 148; № 236, 183—184; № 237, 220—221 (англ.)

Обзор спец. методов испытания свойств пластмасс на основе ацетилцеллюлозы, ацетобутирата целлюлозы, нитроцеллюлозы, этилцеллюлозы, а также полиэтилена, политетрафторэтилена, политрифторхлорэтилена, жесткого поливинилхлоридного пластика, поливинилхлоридного пластика, сополимеров винилхлорида, поливинилацетата, полистирола, акриловых пластиков, нейлона, кремнийорганических полимеров, фенопластов, мочевиноформальдегидных прессматериалов, меламиноформальдегидных прессматериалов, алиловых литьевых смол, слоистых пластиков, полиэфирных смол, синтетич. и искусств. волокон, пропитанных тканей, терилоновой пленки, основных типов

неоластов. Библ. 209 назв. Часть 8 см. РЖХим, 1958, 38036.

Л. Песин

41536. Быстрый полярографический метод определения содержания двойных связей в полиэфирах на основе малеиновой кислоты. Фойгт (Eine polarographische Schnellmethode zur Bestimmung des Doppelbindungsgehaltes in Maleinsäure-Polyestern. Voigt Joachim), Plaste und Kautschuk, 1957, 4, № 1, 3—6 (нем.)

Описан полярографич. метод определения содержания двойных связей в ненасыщ. полиэфирах на основе малеиновой (I) и фумаровой (II) к-т, основанный на восстановлении этих к-т на капельном ртутном электроде в янтарную к-ту; благодаря разнице в потенциалах полуволны I и II (соответственно — 1,36 и — 1,60 в) они могут быть определены раздельно.

Л. Песин

41537. Измерение двойного лучепреломления ориентированных листовых пластмасс. Креймер (Measurement of the birefringence of oriented plastic sheeting. Kramer Mary J.), S. P. E. Journal, 1957, 13, № 9, 38—40 (англ.)

Рассмотрена методика измерения двойного лучепреломления для листовых термопластич. материалов, имеющих ориентацию в двух взаимно перпендикулярных направлениях. В. Лапшин

41538. Горючесть и воспламеняемость пленок. К разработке усовершенствованного прибора для испытания. Менджик (Brennbarkeit und Entflammbarkeit von Folien. Zur Entwicklung einer verbesserten Prüfvorrichtung. Mendrzyk Hildegard), Kunststoffe, 1956, 46, № 10, 489—496 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Предложено определять жаростойкость пленок на усовершенствованном приборе, типа прибора Вильбурна (описан в английском стандарте 476). Зажигание испытуемой пленки длиной 500 мм производят газовой горелкой (пламя высотой 20 мм и шириной 15—20 мм), горящей на расстоянии 10 мм от пленки в течение 20 сек.; измеряют длительность горения пленки после удаления источника пламени и длину обгоревшей части. В результате проведенных испытаний 30 образцов пленки различной природы и толщины, установлено, что средний разброс измерений на данном приборе ~ 5%; длительность горения в сек., испытанных образцов соответствовала ~ 2/3 выгоревшей длины (в %) с разбросом  $\pm 10\%$ . Л. Песин

41539. Оценка армированных стеклопластиков на основе полиэфирной смолы путем их испытания на ползучесть при кратковременном изгибе. Коггешалл (Polyester resin evaluation with short-time flexural creep tests. Coggeshall A. D.), Plastics Technol., 1957, 3, № 1, 35—44 (англ.)

Описан простой и быстрый способ испытания стеклопластиков (СП), позволяющий определять их пластичность как функцию т-ры и напряжения. При этом изучено влияние процесса отверждения в зависимости от времени, т-ры и применяемого катализатора; приведен ряд примеров, иллюстрирующих зависимость пластичности от состава и указанных факторов. Метод определения коэф. ползучести настолько прост, что его можно также рекомендовать для эффективного контроля процесса произ-ва. С. Иофе

41540. Фотоластическое изучение усталости жестких высокополимеров. Мики (Miki Satoshi), Нихон кикай гаккай ромбунсю, Trans. Japan. Soc. Mech. Engrs, 1957, 23, № 127, 184—189 (японск.; рез. англ.)

Образцы для испытания на усталость (У) изготовляли в форме плоских брусков из пластин целлюлоза, фенопластов и эпоксидных смол. Влияние У на



механич. свойства этих образцов при повторном равномерном изгибающем моменте изучали с помощью фотоэластич. эксперимента, при этом получили следующие результаты: 1) деформация и порядок полос, которые выявляются при  $U$  в результате изгиба, увеличиваются с увеличением  $U$ ; 2) фотоэластич. чувствительность повышается под действием  $U$ . У испытуемых материалов более заметна при усилиях сжатия, чем при усилиях растяжения; 3) зарубка также оказывает большое влияние на  $U$ ; 4) вершина трещины, которая образуется при повторных усилиях, имеет трапециoidalную форму; 5) целлулоид, имеющий заметную пластич. текучесть, имеет более высокую  $U$ . Резюме автора

**41541. Полиэтилен. Шлегель** (Polyäthylen. Schlegel H.), *Kunststoffe-Plastics*, 1957, 4, № 1, 7—11 (нем.)

Рассмотрена зависимость между молекулярным строением (средним мол. весом, распределением мол. весов, числом разветвлений с короткими цепями на 100 атомов С, коэф. разветвлений с длинными цепями и т. д.), плотностью и индексом плавления различных сортов полиэтилена, а также свойствами полиэтилена, как-то: жесткость, пределы эластичности, прочность на разрыв, прочность на разрыв пленочных материалов, прозрачность, способность перерабатываться (технологич. свойства), хрупкость пленок, морозостойкость, т-ра размягчения по Вика, способность к образованию трещин на поверхности под нагрузкой и под влиянием активных в-в, сопротивление изгибу при длительной нагрузке, усадка, текучесть на холоду. С. Шишкин

**41542. Полиэтилен низкого давления. Сяо Чжи-и.** Хуасюэ шицзе, 1957, 12, № 5, 220—222 (кит.)

Подробно изложены методы получения полиэтилена низкого давления по Циглеру и Филиппу, а также свойства его и применение. Ван Мань-ся

**41543. Полиэтилен, полученный по методу Циглера. Мори.** Кэмикару эндзиниярингу, *Chem. Engng*, 1957, 2, № 6, 526—529 (японск.)

Рассмотрено получение полиэтилена полимеризацией этилена при нормальном давлении в присутствии катализатора  $Al(C_2H_5)_3$ . Описаны физ.-мех. свойства полиэтилена и области его применения. В. Иоффе

**41544. Полиэтилен, полученный по методу Циглера. Судзуки.** Кобунси, 1957, 6, № 65, 414—415 (японск.)

Приведены физ.-мех. свойства полиэтилена (мол. в. 50 000—120 000) и области его применения (для изготовления труб, листов, пленок, эластичных флаконов, волокон и др.). В. Иоффе

**41545. Полиэтилен, полученный по методу Филиппа. Масутани.** Кэмикару эндзиниярингу, *Chem. Engng*, 1957, 2, № 6, 530—531 (японск.)

Приведены физ.-мех. свойства и метод получения полиэтилена, полученного полимеризацией этилена при среднем давлении (до 35 атм) в присутствии катализатора — окись хрома на алюмосиликатном носителе. В. Иоффе

**41546. Полиэтилен, полученный при высоком давлении по методу компании Империял Кемикл Индустриз (I. C. I.). Мияхара, Тэрада.** Кэмикару эндзиниярингу, *Chem. Engng*, 1957, 2, № 6, 523—525 (японск.)

Дана характеристика физ.-мех. свойств полиэтилена (торговая марка «Алкатен-2») и описано применение его для изготовления пленок, труб, различных изделий методом литья и др. В. Иоффе

**41547. Области применения полиэтилена. Бернхард** (Interessante Verwendungsmöglichkeiten des Kunststoffs Polyäthylen. Bernhard Paul), *Techn. Rundschau*, 1957, 49, № 11, 11, 13 (нем.)

Изоляция современных морских телефонных кабелей Шотландия — Ньюфаундленд и Вашингтон — Аляска выполнена из полиэтилена (I), нанесенного непосредственно на проводники методом непрерывного выдавливания. Из I выпускают изготовленные электросваркой защитные полотнища длиной 121,4 м и шириной 24,4 м, применяемые, в частности, для укрытия пищевых продуктов. В 1956 г. в Англии выпущено до 200 т I с повышенной теплоустойчивостью (116° вместо 83° у обычного I) и механич. прочностью в  $\sim 2$  раза большей, чем у обычного I), предназначенного для переработки в изделия методом прессования, а также для кабельной изоляции способом непрерывного выдавливания. Л. Песин

**41548. Полиэтилен низкого давления в трубопроводах. Пауль, Кёниг** (Niederdruck-Polyäthylen im Rohreinsatz. Paul Hermann, König Helmut), *Chem., Ind.*, 1957, 9, № 10, 466—467, 468 (нем.)

Полиэтилен низкого давления пригоден для изготовления водопроводных труб, хорошо работающих под нагрузкой, при т-рах до 50°, давл. 10 атм. Рост бактерий в воде таких трубопроводов больше, чем в железных, но меньше, чем в стеклянных и может быть полностью подавлен введением в трубопровод медной сетки. Рекомендованы надежные соединения труб, в том числе склейка полиэфирной смолой. Л. Петрова

**41549. Полиэтиленовые пленки для сооружений. Шопфлин** (Polyethylene film in construction. Schopflin William), *Mod. Plastics*, 1957, 34, № 9, 117—120, 234, 236—237 (англ.)

Полиэтиленовые пленки толщиной в 1—6 мм и шириной до 10 м применяют для предохранения от сырости и гниения различные части здания (пол, стены, междуэтажные перекрытия), в качестве защитных покрытий для строительных материалов, машин, неоконченных сооружений, а также при бетонных работах (дороги, фундаменты и т. д.). Л. Чернина

**41550. Применение полиэтилена в упаковочной технике. Сихровская** (Polyethylen pokrok v obalové technice. Sichrovská I.), *Obaly*, 1957, 3, № 1, 24 (чешск.)

Краткая характеристика полиэтилена высокого и низкого давления и применение его для упаковочных изделий (флаконов, бутылей и пакетов). Л. Песин

**41551. Пластмассовые облицовочные плитки. Железняк И., Езерский А., Облов В., Гор. и сельск. стр-во**, 1957, № 11, 18—19

Разработаны новые облицовочные плитки (II) из полистирола размером 10 × 10 и 15 × 15 см, толщиной 1—1,5 мм. II изготавливают методом литья под давлением на автомате с годовой производительностью 20 тыс. м<sup>2</sup> II. Описаны свойства II, их преимущества и способ крепления к вертикальным плоскостям с помощью клея, изготовленного из отходов полистирола и р-рителя с добавкой катализатора. Н. Левкина

**41552. Стабилизация пластиков. Тафт** (Stabilization of plastics. Taft George H.), *Mod. Plastics*, 1957, 34, № 9, 170, 172, 174, 176, 246—247 (англ.)

Обзор, рассматривающий процессы деструкции пластиков, приводящие к изменению их цвета, веса, твердости, непрерывности, размеров, к появлению внутренних напряжений, запаха; влияние на изменение свойств пластиков пластификаторов, мягчителей, смазок, пигментов, наполнителей; действие на процессы деструкции ионизирующей радиации, ультразвука, УФ-облучения, окисления и других факторов; стабилизирующие средства, имеющие целью предохранить пластики от радиации и окисления, удалять продукты деструкции (могущие действовать каталитически на дальнейший распад пластиков), нейтрализовать активные центры и свободные радикалы; деле-

ние стабилизаторов на группы: защитные агенты, антиокислители, средства, нейтрализующие или абсорбирующие к-ты и источники свободных радикалов; действие отдельных стабилизирующих агентов. Библи. 77 назв.

С. Шишкин

41553. Полимеризация хлористого винила и структура поливинилхлорида. Бир, Кремер (Polymerisation von Vinylchlorid und Struktur von Polyvinylchlorid. Bier G., Krämer H.), Kunststoffe, 1956, 46, № 11, 498—505 (нем.; рез. англ., франц.)

Рассмотрен механизм полимеризации хлористого винила. Детально обсуждена возможность р-ций восстановления и окисления с привлечением ряда эксперим. данных; отмечена вероятность присутствия двойных связей. Показано наличие в полимере посторонних хим. групп (остатки эмульгаторов и катализаторов). Присутствие следов эмульгаторов оказывает лишь незначительное влияние на мол. вес. Степень разветвленности цепей теоретически зависит от метода полимеризации. Полимеры, полученные различными методами, имеют неодинаковые соотношения  $2\sqrt{M}$ . После восстановления  $LiAlH_4$  и исследования ИК-спектров получившихся полиэтиленов выяснилась относительно небольшая степень разветвленности полимеров. На примере сополимера хлористого винила и винилацетата показано влияние второго винилового мономера на структуру сополимера.

В. Пахомов

41554. Наполнители для поливинилхлорида. Филлипс, Юд (Fillers for P. V. C. Phillips I., Youde P. G.), Brit. Plast., 1957, 30, № 7, 297—301

Рассмотрены теория действия наполнителей (Н) для поливинилхлорида, основные требования, предъявляемые к Н, Н, применяемые для стабилизации поливинилхлорида, для окрашивания повышения огнестойкости, улучшения электроизоляционных свойств, снижения стоимости. Н для поливинилхлоридных (I) композиций, применяемых для покрытия полов. Описаны методы оценки Н, применяемых в I паствах и в I пластиках. Рассмотрены физ.-мех. свойства (прочность на разрыв, удлинение при разрыве, уд. вес, уд. объемное сопротивление, водопоглощаемость, поведение при низких т-рах, мягкость, пластичность в горячем состоянии, способность противостоят высоким давлениям, стойкость к распространению пламени) гибких I пластиков, изготовленных с применением различных Н. Приведены цифровые данные, характеризующие способность  $Sb_2O_3$  замедлять распространение пламени в I композициях.

С. Шишкин

41555. Формула выборочного контроля водопроводных труб из поливинилхлорида. Асака. Хэджонка, Standardization, 1957, 10, № 5, 346—351 (японск.)

Рассмотрены ф-лы для контроля свойств поливинилхлоридных водопроводных труб различного диаметра и работающих под различным давлением.

В. Иоффе

41556. О композиции смолы, пригодной для соединения с поверхностью зуба. Буонокоре, Уайлман, Брудевелль (A report on a resin composition capable of bonding to human dentin surfaces. Buonocore M., Wileman William, Brudevold Finn), J. Dental Res., 1956, 35, № 6, 846—851 (англ.)

Полиметилметакрилатная композиция, состоящая из жидкого пломбирочного цемента Sevriton [I] 5—10 ч. эфира фосфорной к-ты, 5—10 ч. метакриловой к-ты и 80—90 ч. метилметакрилата (II)] 0,4 г, полиметилметакрилата 0,040 г (+2% перекиси бензоила), II 0,1 г и 0,05 г катализатора I (вместо него можно применить свежеприготовленную *n*-толуолсульфино-

вую к-ту), способна за 5—8 мин. давать твердую смолу с высокой адгезией к влажной поверхности дентина (прочность шва 28  $кг/см^2$ ) и хорошей водостойкостью (после трех месяцев выдержки в воде прочность шва составляет 15  $кг/см^2$ ). Адгезию и водостойкость шва можно повышать предварительной обработкой дентина (7%-ной соляной к-той в течение 1 мин.), при этом получается начальная прочность шва 53  $кг/см^2$ , после 5 месяцев выдержки в воде — 28  $кг/см^2$ .

Л. Песин

41557. Литейные модели из эпоксидных смол. Трич (Gießerei-Modelle aus Äthoxylharzen. Trietsch F. K.), Giesserei-Praxis, 1957, 75, № 19, 438—440 (нем.)

Описано изготовление литейных моделей из чистых и наполненных эпоксидных смол. Даны рецептура масс и практич. указания по произв-ву и обработке моделей, рассмотрены преимущества и особенности последних.

Л. Петрова

41558. Применение литья из эпоксидных смол вместо металлического формовочного инструмента. Сокол (Epoxy castings replace metal forming tools. Sokol Benjamin), Amer. Machinist, 1956, 100, № 5, 124—128 (англ.)

Приведены свойства и преимущества литых эпоксидных смол (ЭС), примеры изготовления из них формовочного инструмента и приспособлений (матриц, для ковочных прессов, оправок, патронов, шаблонов и др.), а также сравнительные данные стоимости инструмента и приспособлений и трудовых затрат из различных металлов и смол.

С. Иоффе

41559. Производство фенольных формовочных смесей. (Manufacture of phenolic molding compounds.—), Plastics Ind., 1957, 15, № 5, 28—30 (англ.)

Кратко описано развитие выпуска прессматериалов на основе фенольных смол за последние годы и рассмотрены последние достижения в создании новых марок прессматериалов с хорошей текучестью, быстрым отверждением, низким поглощением воды и другими улучшенными свойствами.

В. Лапшин

41560. Способы регенерации отходов производства феноласта. Гао Чунь. Хуаскоэ шицзе, 1957, № 9, 432 (кит.)

Обзор. Библи. 6 назв.

Ван Мань-ся

41561. «Версамиды» — новая группа полиамидов. Швейцер (Die Versamide — eine neue Gruppe von Polyamiden. Schweizer H. R.), Chem. Rundschau, 1957, 10, № 5, 92—94; Kunststoffe — Plastics, 1957, 4, № 1, 49—53 (нем.)

Обзор методов получения и свойств полиамидов, образующихся при р-ции полимеризованных жирных к-т (или их смесей с себадиновой к-той) с этилендиаминном и диэтилентриаминном. Полимеры используют для произв-ва клеев, лаков и литевых композиций. Библи. 10 назв.

Л. Песин

41562. Производство найлона в Канаде фирмой Du Pont. (Du Pont starts Canadian manufacture of nylon resins.—), Canad. Plast., 1957, July, 30—31 (англ.)

В Кингстоне (Канада) приступили к выпуску пресс-порошка под маркой «Zytel 101», который найдет применение для замены бронзы и латуни в таких изделиях, как шестерни, подшипники, втулки и т. д.

Л. Черняина

41563. Полиорганосилоксаны, содержащие функциональные группы в органических радикалах. Эллиотт, Пробер, Джордж (Carbon-functional silicones. Elliott John R., Prober Maurice, George Philip D.), Rubber and Plast. Age, 1956, 37, № 5, 315—316 (англ.)

Краткий обзор основных направлений работ. А. И. Р. 41564. Роговые пластмассы. Часть III. Действие фе-



нолов. Бандьонадхьяй (Horn plastics. Part III. Effect of phenols. Bandyopadhyay N. N.), J. Indian Chem. Soc., Industr. and News Ed., 1955, 18, № 3, 148—152 (англ.)

Фенол и резорцин являются эффективными пластификаторами в-ва рога, придающими ему хорошие прессовочные свойства. Типовая рецептура пресс-композиции: 100 г рога, 15 г фенола, 30 мл воды, 1,5 г стеарата Al. Условия прессования изделий средних размеров: т-ра 145°, выдержка 3 мин., давл. 240 кг/см<sup>2</sup>. Готовые изделия рекомендуется выдерживать в 5%-ном формалине 2—3 недели, при этом их уд. ударная вязкость возрастает с 2,6 до 5,3—6 кг/см/см<sup>2</sup>. Часть II см. РЖХим, 1958, 38077. Л. Песин

41565. Пластификаторы и пластификация. Уэллинг (Plasticisers and plasticisation. Welling M. S.), Rubber and Plast. Age, 1957, 38, № 7, 610—611, 613—615, 617 (англ.)

Обзор. Рассмотрены: классификация пластификаторов (II); структура эластомеров; теории и механизм пластификации; строение молекул II, влияние на пластифицирующие свойства наличия в соединении полярных, неполярных, но способных поляризоваться групп и групп неполярных и неспособных поляризоваться; типы II и процесс пластификации поливинилхлорида (I) II различного типа, влияние на морозостойкость пластика I вязкости II, индекса вязкости, а также способность II образовывать с I эвктич. смеси. Библ. 6 назв. С. Шишкин

41566. Стабилизаторы для поливинилхлорида. Sn-производные. Феррарис (Gli stabilizzanti per resine cloroviniliche. I derivati dello stagno. Ferraris E.), Materie plast., 1956, 22, № 11, 923—927 (итал.)

Обзор периодич. и патентной литературы по применению для стабилизации поливинилхлорида Sn-производных: органич. солей и, в особенности, Sn-органич. соединений и Sn-производных, содержащих S, а также синергич. добавок, усиливающих эффективность Sn-стабилизаторов. Расшифрован ряд торговых марок Sn-стабилизаторов. См. также РЖХим, 1957, 72866. В. Пахомов

41567. Практическое исследование двухчервячных прессов и их конструктивное оформление. Таннер (Praktische Erkenntnisse bei Zweischneckenpressen und ihre konstruktive Auswertung. Tanner Karl), Kunststoffe, 1956, 46, № 9, 429—438 (нем.)

Изучение процессов шприцевания поливинилхлорида (I) показало, что на качество готовых изделий оказывают влияние свойства исходного материала: грануляция, содержание влаги, колебания в степени полимеризации, вид пластификатора и его кол-во и т. п. Наиболее трудно перерабатывается I без пластификатора или при незначительном его содержании и особенно, если применяют полимер без эмульгатора. Вследствие плохой теплопроводности I в передней зоне цилиндра перед головкой образуется расплав, имеющий различную вязкость и в котором попадают твердые частицы материала, окруженные высоковязким слоем. Падение вязкости между этим слоем и жидким расплавом настолько велико, что не возникает достаточного трения. Выравнивание вязкости достигается за счет понижения т-ры, что приводит к повышению вязкости расплава, повышению давления и гомогенизации всего расплава. Для повышения т-ры расплава и давления перед входом в головку удлиняют главный червяк (Ч). Проходящий объем в удлиненном Ч несколько меньше, чем в зоне двух Ч, благодаря чему достигается повышение давления. Удлиненная часть Ч («шпиндель т-ры и давления») в зависимости от его функции может быть выполнена различной формы, но обычно выполняется как про-

стой Ч. В зоне шпинделя не предусмотрено устройство нагревания или охлаждения. Во всех опытах понижение т-ры в зоне шпинделя составляло 20°. При большем понижении т-ры возникают трудности с повышением т-ры в формирующей головке. При понижении т-ры меньше 10° выравнивание вязкости менее заметно. Описанная конструкция обладает рядом преимуществ: равномерное и непрерывное питание головки материалом; возможность переработки таких различных по свойствам материалов как I и полиэтилен без изменения конструкции Ч; гомогенизация расплава происходит не при повышении, а при понижении т-ры, что важно для полимеров, которые перерабатывают при т-рах, близких к т-ре их разложения. Кратко рассмотрено конструктивное оформление отдельных узлов машин для работы по вышеуказанному принципу. В. Лапшин

41568. Влияние техники переработки на свойства литьевых деталей. Фолланд (Einfluß der Verarbeitungstechnik auf die Eigenschaften von Spritzgußteilen. Volland Hans), Kunststoffe, 1957, 47, № 8, 513—516, 6 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Качество литьевых деталей зависит от правильного выбора материала, целесообразной конструкции детали и правильных условий переработки. Эти условия выполнимы в том случае, если известны все требования, предъявляемые к данной детали. Для правильного учета требований к техник. деталям рекомендуется применять спец. анкету. Приведено обсуждение вопросов, затронутых в этой анкете, и даны некоторые практич. рекомендации по выбору формы детали, условиям литья, конструкции литников, обработке поверхности детали и соединения с другими деталями. В. Лапшин

41569. Литьевые изделия из полистирола. Фюззар (Moulded polystyrene. Fuzzard Maurice), Plastics and Paint, 1957, 1, № 2, 26—28 (англ.)

Для получения литьевых изделий из полистирола с миним. внутренним напряжением (отсутствие растрескивания при погружении на 1 мин. в уайт-спирит и с последующим высушиванием на воздухе) рекомендуется применять мероприятия, предупреждающие чрезмерное уплотнение материала в литьевой прессформе, в частности обеспечивающие точную дозировку впрыскиваемого материала, конструировать целесообразную литниковую систему (точные литники) и отжигать в течение 30 мин.—2 час. готовые изделия погружением в горячую воду с т-рой на 15° ниже т-ры теплоустойчивости материала. Л. Песин

41570. Мягкие поливинилхлоридные пластики в технике литья под давлением. Зонтаг (Weich — PVC — Messen in der Spritzgußtechnik. Sonntag H.), Kunststoffe, 1957, 47, № 1, P1—P5 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Для литья под давлением применяют гранулированные мягкие поливинилхлоридные пластинки (III) (содержание ~20% пластификатора) с твердостью 90—95 по Шору и с твердостью 55—60 по Шору. Оба вида III перерабатываются на обычных литьевых машинах при давлении впрыска 100—200 кг/см<sup>2</sup>. Для улучшения внешнего вида отлитых крупных изделий из III (в частности, повышения блеска) рекомендуется лакировать их или подвергать кратковременной термообработке (200—300°). Л. Песин

41571. Определение текучести и ее значение для переработки полиамидов методом литья под давлением. Хехельхаммер, Баккофен (Bestimmung des Fließvermögens und seine Bedeutung für die Verarbeitung von Polyamid im Spritzgußverfahren. Hechelhammer W., Backofen W.), Kunststoffe, 1957, 47, № 7, 389—393 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Разработана методика определения текучести (Т) термопластов, перерабатываемых литьем под давлением с применением спец. прессформы, в которой образец получали в виде спирали. Длина этой спирали является мерой Т материала. Опыты производили с применением гидравлич. литьевой машины на 40 г, время шприцевания (Ш) составляло 20 сек., время охлаждения 40 сек. Разброс по длине спирали в одном опыте не превышал  $\pm 1$  см. В работе исследовали возможные источники ошибок при определении Т, наблюдали течение материала в форме, определяли влияние на величину Т условий литья под давлением: т-ры массы и формы, давления при Ш, длины «холодной пробки» (зоны в цилиндре литьевой машины, где материал находится еще в виде зерен), формы литника, а также определяли влияние вязкости расплава, вида, кол-ва и распределения пигмента, соотношения между кристаллич. и аморфной фазами материала и влияние смазки. В результате проведенных исследований установлено, что т-ра Ш сильно влияет на Т полиамидов, вследствие узкого предела их пластичности и связанной с этим зависимостью вязкости от т-ры; влияние на величину Т т-ры формы  $< 80^\circ$  сравнительно невелико, однако при  $145^\circ$  значительно; повышение давления Ш почти вчетверо приводит к такому же увеличению Т, как повышение т-ры на  $20^\circ$ ; длина «холодной пробки» должна быть по возможности миним., иначе возникают ненужные потери давления; вязкость расплава сильно влияет на Т материала, поэтому при Ш должны быть выбраны такие ступени вязкости, которые обеспечивают требуемые механич. свойства; соотношение между кристаллич. и аморфной фазами влияет на Т также, как и вид и кол-во пигмента; Т материала может быть улучшена применением смазки. С. Шишкин

41572. Улучшение производства прессдеталей на основе смол при помощи применения автоматических контрольных приборов. Кайнц (Verbesserung des Betriebsablaufs in der Kunstharzpresserei durch automatische Kontrollgeräte. Kainz R., Kunststoff-Rundschaу, 1957, 4, № 11, 477—480 (нем.)

Для усовершенствования прессования, снижения затрат, учета выполнения заказов и работы оборудования применяют автоматич. контрольные приборы; записывающие приборы, связанные с определенными процессами на прессе; механич. или электрич. счетчики для учета производительности пресса; суммирующие приспособления для учета отдельных показателей работы нескольких прессов; оптич. приспособления для автоматич. показа процесса произ-ва. С помощью этих приборов можно получать разные данные, напр. время прессования и простоя, равномерность процессов, начало и время выполнения заказа и т. п. В. Лапшин

41573. Влияние погружения в воду и влажности на свойства термореактивных слоистых пластиков. Уайнанс, Фрид, Ханд (Effects of water immersion and humidity on thermosetting laminates. Wainans R. R., Fried N., Hand W.), Electr. Manufact., 1955, 56, № 1, 106—113 (англ.)

В результате исследования влияния влажности и погружения в воду на электрич. и механич. свойства слоистых пластиков (СП), применяемых в судостроении (текстолита и гатинакса на основе фенольных смол, стеклопластиков на основе меламиновых и силиконовых смол) найдено, что наиболее быстрое понижение электрич. свойств наблюдается при выдерживании фенопластов в морской воде без восстановления первоначальных свойств материала после высушивания, показано также, что повышение т-ры среды для погружения (дистил. и морская вода) значительно ускоряет понижение электрич. свойств. Механич. свой-

ства всех исследованных материалов понижались после выдерживания в воде и влажной атмосфере с частичным восстановлением первоначальных свойств после высушивания, только механич. свойства силиконовых СП незначительно изменялись при погружении в воду, а после сушки показывали очень малое понижение. Отмечено, что изменение т-ры и типа среды оказывают решающее значение на электрич. свойства силиконовых СП, особенно повышение т-ры от  $30$  до  $50^\circ$  (снижает электрич. свойства); наибольшее понижение свойств наблюдается при одновременном воздействии морской воды и повышении т-ры. Описаны условия обработки СП, методика и аппаратура, применяемые при исследовании. С. Иофе

41574. Увеличение выпуска стеклопластиков. — (Report on a company's growth.—), Plastics Ind., 1957, 15, № 4, 30—41 (англ.)

В 1950 г. фирма Molded Fiber Glass Co. выпускала стеклопластиков (СП) на сумму 1 млн. долларов и считалась самым крупным производителем изделий из СП. За период 1950—1956 гг. фирма увеличила выпуск СП в 10 раз, создано еще 7 фирм для переработки и реализации продукции указанной фирмы. Приведены размеры отдельных предприятий, ассортимент и объем выпускаемой ими продукции. Отмечены изменения в технологии произ-ва СП за последние 6 лет и большее применение СП в различных отраслях пром-сти. С. Иофе

41575. Достижения Северной Америки в области стекловолоконистых пресскомпозиций. Лесхейм (Pre-mix progress in North America. Lessheim A.), Plastics, 1957, 22, № 240, 356—358 (англ.)

Рассмотрены методы и направления развития произ-ва стекловолоконистых пресскомпозиций, даны примеры применения их в автомобилестроении. Л. Петрова

41576. Стеклоусилители для конструкционных пластиков. Адамс, Соннеборн (Glass reinforcement for structural plastics. Adams R. G., Sonneborn Ralph), Plastics Ind., 1957, 15, № 7, 26, 28—31 (англ.)

Рассмотрены методы произ-ва и техно-экономич. характеристики стекловолоконистых наполнителей различных видов. Указаны области использования в зависимости от типа и стоимости. Л. Петрова

41577. Стекловолоконистые материалы для армирования пластмасс. Дангелмайер (Fibrous glass reinforcements. Dangelmajer C. F.), Mod. Plast. Encycl. Issue, 1955, 33, № 1A, 286—288, 290—292, 294 (англ.)

Обзор произ-ва стекловолокна, стеклотканей, их свойств, способов удаления замазливателя со стеклоткани и отделочных материалов, повышающих адгезию связующих к стекловолокну. Библ. 7 назв. С. Иофе

41578. Аппретирование стеклоткани для изготовления стеклотекстолита. Елинек, Зилвар (Apretace skleněného textilu pro polyesterové lamináty. Jelínek Z. K., Zilvar V.), Chem. průmysl, 1956, 6, № 8, 332—335 (чешск.)

Для увеличения адгезии полиэфирных смол (I) к стеклоткани (СТ), предварительно освобожденной от замазливателя, предложено аппретировать СТ СТ-комплексом метакриловой к-ты, обработанным  $\text{NH}_3$  (выпущен в Чехословакии под названием Verlan M). Приведены свойства стеклотекстолита с СТ, аппретированной 0,143% комплекса Verlan M и I [продукт поликонденсации малеинового и фталевого ангидридов с диэтиленгликолем и 33% стирола (сшивающего агента) и 2% инициатора — перекиси бензоила] и контрольного образца стеклотекстолита на неаппретированной СТ: водопоглощение (в %) через 24 часа 0,76;



1,61; через 16 суток 1,93; 2,94, предел прочности на растяжение ( $\text{кг/см}^2$ ) в сухом состоянии 4270; 3700, после 24 час. выдержки в воде 2890; 1840, после 16 суток выдержки 2740; 2140; предел прочности на изгиб ( $\text{кг/см}^2$ ) в сухом состоянии: 2270; 1570; после 24 час. выдержки в воде 970; 580; после 16 суток выдержки в воде 960; 850. Л. Песин

**41579. Состав, переработка и применение стекловолокнистых материалов.** Bode (Fiberglas — Zusammensetzung, Verarbeitung und Anwendung. Bode Karl Heinz), Maschinenmarkt, 1957, 63, № 60, 19—20 (нем.)

Кратко описаны свойства стеклопластиков на основе полиэфирных смол, способы их формования, технология переработки, механич. обработка и области применения. С. Иофе

**41580. Предварительное формование давлением.** Янг (Pressure preforming. Young S. H. A.), Mod. Plastics, 1957, 34, № 7, 161—164, 291 (англ.)

Кратко рассмотрены преимущества подготовки стекловолокна для формования в предварительной формовочной машине, где применяется давление взамен обычного отсасывания, и обсуждены механич. свойства образцов и изделий из стеклопластиков, получаемых по этому методу. В. Лапшин

**41581. Разработка клееных конструкций из глассезита для перегородок.** Шлегель (Entwicklung von Klebkonstruktionen aus Glakresit für Trennwände. Schlegel H.), Plaste und Kautschuk, 1957, 4, № 7, 251—255 (нем.)

«Глассезит» (ГК) — стеклопластик на основе крезолной смолы и стекловолокна с переменной ориентацией; стекловолокно раскладывается в виде ватки отдельными слоями, пропитываемыми смолой. Прессование плит и изделий различного профиля из ГК производят между двумя прокладками из промасленной бумаги на прессах с обогревом. Прочность, деформацию и модуль упругости ГК определяли на образцах, вырезанных параллельно, перпендикулярно и по диагонали к продольному направлению плиты, при этом получили большой разброс значений, что указывает на недостаточную однородность ГК. Предел прочности на растяжение  $\text{ГК} \sim 400 \text{ кг/см}^2$ . Производили также статич. и динамич. исследования на прочность строительных конструкций, склеенных из разнообразных профилей отверждающейся на холоду эпоксидной смолой марки «АК-3». Исследования показали, что строительные элементы достаточно прочно выдерживают применяемые на практике статич. нагрузки. Динамич. испытания не дали удовлетворительных результатов. Обнаружены также недостатки при изготовлении клееных конструкций из ГК: неудовлетворительная техника склеивания отдельных деталей; малые поверхности склейки; большая продолжительность времени отверждения клеящего в-ва; хрупкость ГК. С. Иофе

**41582. Разработка и применение прессформ из пластмасс.** Митчел, Богарт (Plastic draw dies their development and use. Mitchell Thomas, Rogart Frank L.), Tool Engr, 1957, 38, № 6, 87—88 (англ.)

Пластмассовые формы (ПФ) широко применяют в пром-сти, особенно в тех случаях, когда приходится часто менять модели. Первые ПФ изготавливали из фенольных смол, обладающих большой прочностью и износостойкостью, но недостаточной ударной вязкостью и сопротивлением сжатию. Для ПФ применяют стеклопластики на основе полиэфирных смол, которые используют для формования тонкостенных металл. деталей при крупносерийном выпуске и ограниченном выпуске массивных деталей. Износостойкость полиэфирных смол может быть увеличена путем вне-

сения железных опилок. ПФ из эпоксидных смол превосходят по качеству другие ПФ, особенно для формирующих мундштуков и другой оснастки. Разработаны новые виды слоистых пластмасс, позволяющих изготавливать формы для изделий с очень малыми радиусами закругления. С. Иофе

**41583. Оценка качества труб из армированных стеклопластиков.** Келлам (Evaluation of reinforced plastic pipe. Kellam Barney), Canad. Plast., 1957, March, 40—42, 44, 61 (англ.)

Исследовали возможность замены стальных труб трубами из армированных стеклопластиков (АСП) для наполненных герметич. оболочек высоковольтного кабеля с повышенным внутренним давлением. Для определения влияния эксплуатационных условий отрезки различных труб (литых, из слоистых пластиков) подвергали испытаниям в щел. и кислых р-рах и определяли изменение веса образцов. К трубам из АСП предъявляли следующие требования: непрерывное рабочее давление  $14 \text{ кг/см}^2$ ; среда — азот, содержащий 1% фреона; минер. масло под давл.  $14 \text{ кг/см}^2$  или другие охлаждающие изолирующие среды; давление при испытании  $21 \text{ кг/см}^2$  в течение 24 час.; внутренний диам. 152,5—305,0 мм; длина 6—12 м; радиус изгиба 7,5—12 м; окружающая среда — почва, содержащая шлак, мусор и пропитанная жидкостью от утечки из нефтебаков и других хранилищ, имеющая рН 5—9; максим. т-ра проводника  $85^\circ$ , наружной оболочки  $60^\circ$ ; сильные вибрации; вес 1 м кабеля на 3 фазы  $\sim 33 \text{ кг}$ ; миним. срок службы 40 лет; стоимость — не выше стоимости стальных труб. Испытаниям подвергали трубы из АСП на основе фурановых, полиэфирных и эпоксидных смол. Установлено, что заметные различия в результатах получаются при испытаниях труб, изготовленных из одного и того же материала одним и тем же поставщиком. При этом сказывается влияние большого числа факторов: различия между отдельными партиями смолы; характер и состав композиции и ее вязкость; характер и кол-во наполнителя; тип и кол-во ингибитора и отвердителя; технология произ-ва; предварительная хим. обработка армирующего материала; наличие воздушных пузырей и пустот. Полиэфирные смолы показали недостаточную стойкость по отношению к грунтовым водам; лучшие результаты дали эпоксидные смолы. Приведены сравнительные качеств. данные для стальных труб и труб из АСП. С. Иофе

**41584. Размерная стабильность древесины, пропитанной крезолноформальдегидной смолой.** Самек (Rozměrová stabilita dřeva, bakelisovaného kresolformaldehydovou pryskyřicí. Samek Jaroslav), Dřevářský výskum, 1956, 1, № 1—2, 157—169 (чешск.; рез. русск., нем.)

Для повышения водостойкости древесины ее пропитывают крезолноформальдегидной смолой [(I) конц-ия 55—60%, вязкость 290—350  $\text{спуаз}$  ( $20^\circ$ ), содержание свободного крезола 8%], разбавленной до конц-ии 30% и вязкости 10  $\text{спуаз}$ . Максим. размерная стабильность достигается у древесного слоистого пластика (отпрессованного под давл.  $150 \text{ кг/см}^2$ ) склеиванием отдельных слоев под углом  $90^\circ$  и при применении наиболее тонкого шпона. У такого материала процесс набухания протекает очень медленно, так что при кратковременной выдержке набухание совершенно не появляется. Показано также, что слоистый пластик, пропитанный 30%-ной I (с последующим кратковременным погружением в 40%-ный р-р I), обладает высокой размерной стабильностью при воздействии атмосферных факторов (при толщине шпона (букового) 0,5 мм, смольность 39%, максим. изменение размеров в условиях наружной экспозиции +0,71%, максим. изменение веса +0,29%). Л. Песин

41585. К технологии производства пенопластов. Шастный (Zur Technologie von Schaumkunststoffen. Stastny Fritz), Gummi und Asbest, 1957, 10, № 4, 184, 186, 188, 190, 192 (нем.)

Обзор промышленных методов вспенивания полистирола, свойства и применение пенопластов марок: Styrofoam, Styropor P. и Styropor K. Библ. 6 назв. Начало см. РЖХим, 1957, 64766.

41586. Полиуретановые пенопласты в самолетостроении и производстве управляемых снарядов. Герстин (Polyurethane foams in aircraft and missiles. Gerstin Harry), West. Aviat., 1957, 37, № 6, 10—12, 14 (англ.)

Описаны развитие, свойства, строение, технология вспенивания полиуретанов и примеры применения полиуретановых пенопластов.

41587. Сорта, марки и свойства пенообменных материалов. Люй Ю-лун. Хуасюэ шицзе, 1957, 12, № 6, 253—258 (кит.)

Приведены таблицы наименований и особенностей советских, китайских и др. стран пенообменных материалов (неорганич. и синтетич.).

41588. Склеивание металлов. Фукумура. Кобунси, 1957, 6, № 61, 196—203 (японск.)

Обзор. Рассмотрены методы склеивания металлов, термостабилизирующие добавки к клеям на основе полиамидных и эпоксидных смол, способы склеивания политетрафторэтилена и политетрафторэтилена с другими материалами, а также зависимость между толщиной слоя клея и силами сцепления. Библ. 35 назв.

41589. Пластмассы в деревообрабатывающей промышленности. Сорса (Muovitt puunjalostusteollisuudessa. Sorsa B. G. R. O.), Suomen kem., 1957, 30, № 5—6, 123A—129A (финск.)

Обзор. Рассмотрены свойства и получение полиэфиров (алкидных смол, ненасыщ. полиэфиров), полиуретанов, термопластов amino- и фенолопластов, а также их применение в деревообрабатывающей промышленности (клеи, лаки и др.). Библ. 6 назв.

41590. Эпоксидные смолы. У Вэй-чэн. Дянь-э цзинь тунсюнь, 1957, № 5, 67 (кит.)

Описано применение эпоксидных смол для склейки фарфора, стеклянных волокон и металлич. изделий, а также свойства клеевых швов. Отмечено, что в присутствии 10—40% наполнителя (фарфорового или кварцевого порошков) качество склейки не меняется.

41591. Высокомолекулярные клеящие вещества для стекла. Мозер (Polymeric adhesives for glass. Moser Frank), Plastics Technol., 1956, 2, № 12, 799—803, 805 (англ.)

Рассмотрены хим. природа, строение, свойства и пригодность полимерных клеев для склейки стекла.

41592. Применение битумного клея для теплоизоляционных материалов. Кушелев В. В., То мушкин В. С., Судостроение, 1957, № 8, 61—62

Показана возможность использования битумных составов для крепления теплоизоляционных материалов к борту судна. Описаны приготовление мастики, нанесение ее, хранение плит и наклейка изоляции. Применение разработанного метода наклейки экспанзивных и асбодревесных плит приводит к сокращению сроков наклейки изоляционных плит и времени высыхания клея, уменьшает стоимость материалов, применяемых при грунтовке и изоляции. Отмечено, что невысокая теплоустойчивость клея не позволяет рекомендовать его для применения на судах, плавающих в жарких районах.

41593. Электроизоляционные материалы. Монак (Electrical insulation materials. Monack A. J.),

Mater. and Methods, 1957, 45, № 4, 145—160 (англ.)

Обзор физ.-мех. и электроизоляционных свойств и областей применения электроизоляционных материалов: эластомеров и гибких пластиков, восков, бумаги, текстильных материалов, композиционной изоляции (комбинация лакоткани с бумагой и картоном, щипаной слюды с бумагой, картоном, пленками, органич. и стеклянными тканями и т. д. с применением органич. и кремнийорганич. связующих), изоляционных лент из природных, искусств. и синтетич. материалов, пленки и листовых материалов из пластиков, прессованных пластмасс, слоистых пластиков, клееных слюдяных материалов, керамич. материалов, керамопластиков и материалов холодного прессования, прочих материалов (дерево, шифер, мрамор, янтарь, искусств. сапфир). Дано объяснение основных электрич. термич. и распределение материалов по классам нагревостойкости. Библ. 9 назв.

41594. Органическая изоляция, не создающая проводящих мостиков. Норман, Пфунтнер, Кессел (Nontracking organic insulations. Norman R. S., Pfuntner R. A., Kessel A. A.), Commun. and Electronics, 1956, № 25, 257—261 (англ.)

Описан новый принцип изготовления органич. электроизоляционных материалов, в частности из пластмасс, с повышенной дугостойкостью, которая достигается уменьшением или полным устранением образования проводящих продуктов разложения, за счет создания в материале окислительного процесса, предотвращающего карбонизацию. Для оценки стойкости материала к поверхностным разрядам разработаны два ускоренных метода испытания с применением влажной пыли и соленого тумана. Проведенные испытания показали, что в камере соленого тумана 600-в трансформатор, изолированный обычным эпоксидным компаундом с наполнителем SiO<sub>2</sub>, вышел из строя в результате перекрытия по поверхности через 1 час, а трансформатор с изоляцией, обеспечивающей процесс внутреннего окисления, пробывался в результате эрозии только через 1400 час. При стандартных испытаниях на дугостойкость по методике ASTM 495-48 Т фенольной пластмассы с наполнителем из древесной муки отмечено, что дугостойкость этого пластика в результате применения механизма внутреннего окисления может быть повышена с 2—5 сек. до 180—190 сек.

41595. Характеристика полиэфирных пленок «Майлар» и применение их в электротехнике. Кисимото, Фудзино, Суго. Ясукава дэнки, 1957, 21, № 77, 93—107 (японск.)

Дана подробная характеристика хим., механич., диэлектрич., термич. свойств пленки «Майлар», ее применение в качестве электроизоляционного материала в электротехнике и особенно в электродвигателях.

41596. Правильное оформление деталей из пластмасс и экономичность конструкции форм. Бишофф (Die plastgerechte Teilgestaltung und die wirtschaftliche Formenkonstruktion. Bischoff H.), Plaste und Kautschuk, 1957, 4, № 10, 374—376 (нем.)

На примере одной детали показано, как можно перейти к более экономически выгодной конструкции прессформы при некоторых конструктивных изменениях в самой детали.

41597. Механическая обработка слоистых стеклопластиков. Звонарж, Новый (Über die Bearbeitung von glasfaserstärkten Schichtstoffen. Zvonaf V., Nový K.), Plaste und Kautschuk, 1957, 4, № 7, 259 (нем.)

Рассмотрены способы мех. обработки (резанием, фрезерованием, штамповкой и распиловкой ленточной и круглой пилой) стеклопластиков (СП), приме-



неямы при изготовлении образцов для физ.-мех. испытаний. Пригодность того или иного способа обработки СП характеризуется степенью разброса значений, полученных при определении их механич. свойств. В качестве испытываемого материала брали СП, изготовленные на основе стеклоткани и ненасыщ. полиэфирной смолы. Наибольший разброс значений получили при резке ножницами ( $\pm 20\%$ ) и штамповке; фрезерование СП дает разброс  $\pm 5\%$ . Наилучшие результаты получены при разрезке шлифовальным кругом (окружная скорость 50—60 м/сек при скорости подачи 1,5 м/мин).

С. Иофе

**41598. Сварные полиэтиленовые опорные кронштейны.** Баккинселл (Welded polythene support bracket. Backinseil W. G. C.), Brit. Plast., 1957, 30, № 7, 302—304 (англ.)

Описаны сварная конструкция и технология сварки кронштейнов из полиэтилена «Alkathene II», применяемых в качестве опор для моделей в самолетостроении.

Л. Песин

**41599 К. Пластмассы.** Ежегодное обзорное приложение к журналу Modern plastics (Modern plastics. Encyclopedia issue Mod. Plastics, 1956, 34, N1A New York, 1122 pp., ill.) (англ.)

Обзорное приложение содержит материалы по вопросам: смолы и прессовочные композиции; наполнители и усилители; химические материалы для пластмасс; слоистые и армированные пластики; пленочные и листовые материалы; технология и методы; производство и отделка; машины и оборудование; технические данные; указатель.

Н. Левкина

**41600 К. Клей и замазки в деревообработке.** Техн. справочник. Романов Н. Т. М.—Л., Гослесбумиздат, 1957, 183 стр., илл., 5 р. 60 к.

**41601 К. Теплостойкие и кремнийорганические диэлектрики.** Андрианов К. А. М.—Л., Госэнергоиздат, 1957, 296 стр., илл., 10 р. 55 к.

**41602 П. Углерод в полимерной форме и способ его получения.** Карпентер, Бланчард, Бузелли (Polymeric carbon and method of production. Carpenter Gilbert B., Blanchard Edward R., Buselli Alio J.) [Air Reduction Co., Inc.]. Пат. США 2765354, 2.10.56

Формованные детали из купрена нагревают при 320—900° в инертной атмосфере ( $N_2$  или Ar) до тех пор, пока содержание Н в полимере не составит 0,787—1,20%, а молекулярное отношение С:Н не достигнет значений 8—10:1; полученный материал имеет уд. объемн. сопротивление  $10^4$ — $10^{13}$  ом/см, в зависимости от т-ры и продолжительности нагревания.

А. Казакова

**41603 П. Стабилизация модифицированного синтетическим каучуком полистирола моноэфирами гидрохинона и солями дитиокарбаминовых кислот.** Грофф, Диринг (Stabilization of synthetic rubber-modified polystyrenes with hydroquinone monoethers and dithiocarbamic acid salts. Groff Frazier, Dearing Rogers K.) [Union Carbide and Carbon Corp.]. Пат. США 2765292, 2.10.56

Для стабилизации термопластичных полимеров стирола, модифицированных небольшими кол-вами полибутадиена или бутадиенстирольного каучука, против изменения цвета при нагревании или под действием  $O_2$  применяют моноэфиры гидрохинона (I) ф-лы  $ROC_6H_4OH$  совместно с металл. солями дитиокарбаминных к-т ф-лы  $[R'R''NC(S)]_nM$ . В ф-лах R—алкил, арил, аракил или алкарил, R' и R''—насыщ. одновалентные углеводородные радикалы, M—металл и n—валентность металла. Напр., для стабилизации применяют монобензильный эфир I и дитиокарбама-

ты Zn, Cu, Se, Te, Cd, Ca, Na, Sn, Pb, Sr, Ni, Sb и Bi. Некоторые дитиокарбаматы сами окрашены и поэтому несколько изменяют цвет полимера. Наименее окрашены соли Zn, Cd и Pb. Стабилизаторы добавляют в кол-ве 0,25—5% от веса полимера и вводят в смеси обычными способами. Напр., модифицированный СК полистирол готовят смешением при  $\sim 20^\circ$  25 ч. латекса, содержащего 60% твердого в-ва (сополимер 30% стирола и 70% бутадиена) и 212,5 ч. 40%-ной эмульсии полистирола с вискозиметрич. мол. в. 80 000. К смеси затем добавляют водн. дисперсию, содержащую 0,5 вес.% бензильного эфира I на 100 ч. смеси полимеров, сушат на барабанной сушилке при  $\sim 155^\circ$  и смешением на нагретых до  $155^\circ$  вальцах готовят композицию следующего состава (в вес. ч.): смесь полимеров 100, минер. масло 2,  $ZnO$  2,  $TiO_2$  6, ультрамарин 0,0395, паста фиолетового красителя 0,001 и дитиокарбамат Zn 0,5. Состав сохраняет цвет при нагревании на воздухе при  $175^\circ$  в течение 1 часа. Контрольный образец уже через 30 мин. приобретает кремовую окраску.

З. Нудельман

**41604 П. Пластифицированные виниловые полимеры.** Бер (Plasticized vinyl polymer compositions. Baer Massimo) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2750351, 12.06.56

Галогенсодержащий полимер (поливинилхлорид, поливинилиденхлорид, их сополимеры, а также сополимеры с винилацетатом), в составе которого находится в связанном виде  $\geq 50\%$  винилгалогенидного производного, пластифицируют продуктом р-ции, полученным при нагревании триалкилфосфита (в алкильной группе которого содержится 1—12 атомов С) с полимером аллилхлорида (I) или сополимером 20—99% I с 1—80% винильных соединений (напр., с винилацетатом). Соотношение триалкилфосфита к I составляет 0,2—1 моля на каждое звено I в полимере. Напр., для пластификации 100 ч. поливинилхлорида применяют 5—25 ч. пластификатора, полученного при нагревании 0,8 моля трибутилфосфита с поли-I, со степенью полимеризации 10.

А. Казакова

**41605 П. Способ получения пластических масс.** Казати, Гоннар, Лаусе (Verfahren zur Herstellung plastischer Massen. Casati Anne Marquerite Lucienne, Gonnard Jean Louis, Lahousse Joseph Edouard Gustave) [Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc]. Пат. ФРГ 925977, 4.04.55

К дисперсии поливинилхлорида (I) в обычных пластификаторах добавляют дисперсию I в углеводородах антраценового масла (II) в таком кол-ве, чтобы содержание I в смеси составляло 25—65%, или (лучше) 34—55%. II перед использованием можно очищать от сернистых соединений действием  $AlCl_3$  при 80—100° или сорбентами (силикатами или  $Al_2O_3$ ), взятыми в кол-ве 10—20% от веса II или отгонять из II фракции с т. кип. 130—180°/10 мм. Дисперсию затем формуют в червячном прессе или на каландрах при 75—150°. Напр., в смесь (в ч.) 1,5 I, 12,5 бутилсебацата и 1,0 стабилизатора вводят последовательно при перемешивании на холоду 38 ч. II, 10 ч. монометилнафталина и 37 ч. I. Жидкую дисперсию наносят на подложку и желатинируют, нагревая 3 часа при 80° или 2 часа при 120°.

А. Жданов

**41606 П. Извлечение уксуснокислого натрия из отработанных щелоков после омыления поливинилацетата.** Осуги, Ходзо, Эгуги [Курасики Район К. К.]. Японск. пат. 6422, 9.10.54

272 л отработанного щелока, содержащего 305,5 г/л  $CH_3COONa$  и 10,1 г/л примесей, концентрируют до 163 л и охлаждают до 20°; получают 57,5% кристаллич.  $CH_3COONa$ . Маточный р-р, содержащий 368 г/л  $CH_3COONa$ , помещают в противоточный диализатор непрерывного действия и получают р-р, содержащий

171 г/л  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , с выходом 90%. Для обесцвечивания р-ра и кристаллов требуется всего 2,3% активированного угля от веса  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ; для обесцвечивания необработанного щелока расходуется 30% угля.

Э. Тукачинская

41607 П. Способ получения гранул из смесей полимеров со смолами. Голдберг, Дорнинг (Manufacture of polymer-resin granules. Goldberg Albert I., Doering Robert F.) [National Starch Products Inc.]. Пат. США 2765286, 2.10.56

Высокомолекулярный (мол. в.  $\geq 10000$ ) полимер диспергируют в подходящей среде в присутствии р-рителя для полимера, не растворимого в дисперсионной среде. Кол-во р-рителя таково, что он только вызывает набухание частиц дисперсии, но не приводит к агломерации и седиментации дисперсионной фазы. В полученную дисперсию вводят смолу с мол. в.  $< 10000$ , одновременно нагревают и осаждают смесь полимеров из р-ра. Напр., винилацетат полимеризуют в дисперсии, содержащей 100 ч. воды, 1,18 ч. водн. (17%-ного) р-ра поливинилового спирта и 100 ч. винилацетата в присутствии 1% (от мономера) перекиси бензоила. Полимеризацию проводят при 65–70° в течение 2 ч. 40 м. К полученной дисперсии полимера добавляют 16,7 ч. порошкообразной смеси равных кол-в канифоли и эфира канифоли и пентаэритрита и продолжают нагревать при 71° и перемешивании в течение 1 ч. 25 м. Далее отгоняют непрореагировавший мономер, кратковременно нагревая смесь до 100°, охлаждают, выливают дисперсию в холодную воду, отделяют полимер от воды и высушивают.

А. Казакова

41608 П. Составы для литья, содержащие метилметакрилат и диметакрилат-гликоля. Марке (Casting compositions comprising methyl methacrylate and glycol dimethacrylates. Marks Barnard M.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Канадск. пат. 514802, 12.04.55

Раствор 63–72 ч. гранулированного (сито 20 меш) полиметилметакрилата и 28–37 ч. смеси, содержащей 50–80% метилметакрилата и 20–50% диметакрилового эфира гликолей (I), заливают в форму и нагревают при 20–60° до завершения полимеризации. I имеет форму  $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ , где  $n$  — такое целое число, которое соответствует мол. весу I, равному 185–270.

А. Жданов

41609 П. Способ обкладки зубных протезов из пластических масс. (Procédé pour garnir de doublures des prothèses dentaires de matières plastiques) [Farbenfabriken Bayer]. Франц. пат. 1061914, 16.04.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 16, 3685 (нем.)]

Для обкладки протеза нижней челюсти 12,5 г сополимера, полученного из 35 ч. метилметакрилата (I), 64,2 ч. бутилакрилата (II) и 0,8 ч. этиленгликольдиметакрилата (III), растворяют в 5 мл смеси, состоящей из 57 ч. I, 40 ч. II и 3 ч. III, и прибавляют 0,1 г перекиси бензоила. Полученный пластич. материал наносят на шероховатую переднюю сторону протеза, покрывают целлофаном и прессуют.

М. Альбам

41610 П. Антипирены на основе диалкилполивинилфосфатов. Брейс (Dialkyl polyvinyl phosphate flame retardants. Brace Neal O.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2733229, 31.01.56

Указанные антипирены представляют собой поливиниловый спирт, содержащий небольшое кол-во звеньев ф-лы  $-\text{CH}(\text{Q})\text{CH}_2-$  (Q — радикал  $-\text{OOCCH}_3$ ,  $-\text{CHO}$  или  $-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ) и в котором не менее 43% и не более 82% всех OH-групп этерифицированы радикалом  $-\text{O}-\text{PO}(\text{OR}')(\text{OR}'')$ , где R' и R'' — алифатич. алкил или галоидалкил с 1–8 атомами C, в частности  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $n\text{-C}_4\text{H}_9$  или  $\text{изо-C}_3\text{H}_7$ . Полимеры получают этерификацией поливинилового спирта диалкилгалогенофос-

фатом в присутствии органич. основания в качестве акцептора к-ты. Напр., в реактор вводят 300 мл сухого  $\text{C}_6\text{H}_6$  и 11 г низковязкого поливинилового спирта, содержащего 86–90% звеньев  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-$ . После отгонки небольшого кол-ва воды в виде азеотропа к смеси добавляют 51,5 г технич. диэтилхлорфосфата, нагревают при перемешивании в течение 15 мин. до 82°, добавляют 20 г безводн.  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  и нагревают еще 2 часа. Полученная набухшая красная эластичная масса после декантации жидкой фазы, промывки водой и сушки на воздухе весит 16,6 г и содержит 13,6% P. Линейные молекулы этерифицированного полимера могут быть сшиты моноалкилдиалогенофосфатом или другими в-вами, напр. продуктами конденсации  $\text{CH}_2\text{O}$  с фенолами, мочевиной, меламином, кетонами и т. п. Фосфаты с 1–2 атомами C в алкильных группах растворимы в воде, спирте и ацетоне, но не растворимы в эфире; их растворимость в эфире увеличивается с увеличением алкильных групп. Они применяются в виде р-ров или эмульсий для пропитки тканей для сообщения им огнестойкости и гидрофобности. Кол-во нанесенного на ткань линейного полимера должно соответствовать 2,5–3% P от веса ткани; в случае полимера пространственного строения, сшитого меламином, его наносят в кол-ве, соответствующем 1,5% P и 1,3% N от веса ткани.

Я. Кантор

41611 П. Растворы полиакрилонитрила в смеси растворителей, содержащей этиленсульфит. Де-Уитт (Acrylonitrile polymers dissolved in solvent mixtures comprising ethylene sulfite. De Witt Hobson D.) [The Chemstrand Corp.]. Пат. США 2752318, 26.06.56

Полимер, содержащий  $\geq 70\%$  связанного акрилонитрила (I), растворяют при нагревании до 65–100° в смеси р-рителей, в составе которой находится 10–50% этиленсульфита и 50–90% N,N-диметилформамида, N,N-диметилацетамида или нитрометана и 0,5–3% воды. Конц-ия получаемого р-ра составляет 5–35%. Для приготовления р-ра можно применять поли-I, сополимеры 70% I и 30% винилацетата, винилпиридина или алкилазещ. винилпиридинов, а также смеси различных сополимеров I.

А. Казакова

41612 П. Способ получения формирующихся сополимеров стирола с акрилонитрилом. Джонс, Гаррис, Ингли (Method of preparation of moldable copolymers of styrene and acrylonitrile. Jones Clifford, Harris Bronson, Ingley Frank L.) [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2739142, 20.03.56

Стойкие к действию р-рителей термопластич. сополимеры получают нагреванием гомог. смеси 60–90 вес. ч. мономеров (20–35% акрилонитрила и 65–80% стирола) и 10–40 вес. ч. углеводородов бензольного ряда или их хлорпроизводных (напр.,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$ , полиизопропилбензол,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  и  $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ ). Полимеризацию проводят в отсутствие воды и ингибиторов при t-ре 130–175° (лучше 140–165°) до получения продукта, содержащего 70 (лучше 20–50) вес.% сополимера, который в виде 10%-ного р-ра в бутаноне имеет при 25° вязкость 6–40 спуаз. В исходной смеси мономеров до 30% стирола может быть заменено  $\alpha$ -метилстиролом.

Я. Кантор

41613 П. Растворы полиэфиров. Де-Уитт (Polyester compositions. De Witt Hobson D.) [The Chemstrand Corp.]. Пат. США 2752320, 26.06.56

В качестве р-рителей для линейных полиэфиров применяют хлоралгидрат (I), смесь, содержащую  $\geq 50\%$  I и соответствующее кол-во галогеналканов, имеющих 1–4 атома C и  $\geq 4$  атомов галогена в молекуле, или смесь, содержащую фенол и  $\geq 5\%$  I. В качестве галогеналканов используют  $\text{CCl}_4$  или  $\text{CCl}_2\text{Br}_2$ . Полиэфиры получают при конденсации дикарбоновых к-т (напр., тере- или изофталевой, 4,4'-дифенилдикарбоновой, янтарной или адипиновой) и гли-



колей, содержащих 2—10  $\text{CH}_2$ -групп между концевыми ОН-группами (напр., этилен-, триметилен-, тетра-, пента- или гексаметиленгликоля). Полное растворение полиэфиров в указанных р-рителях происходит при нагревании смеси до 60—95°. А. Казакова

**41614 П.** Пенопласты из глицидных полиэфиров двуатомных фенолов. Парри, Блэкберн (Foam-forming composition containing glycidyl polyether of a dihydric phenol. Parry Hervey L., Blackburn Billee O.) [Shell Development Co.]. Пат. США 2739134, 20.03.56

Глицидный полиэфир двуатомного фенола, содержащий 1—2 эпоксигруппы в молекуле смешивают с 0,2—30% пенообразователя ( $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{KHSO}_3$ , диазоаминобензола, диазоаминотолуола, 1,3-бис-(*о*-ксенил)- или 1,3-бис-(*п*-ксенил)-триазины, *п*,*п'*-окси-бис-(бензолсульфонилгидразид), азодизобутиронитрила, динитрозопентаметилентетрамина или азиды дифенилдисульфоновой-4,4', коричной или фуранкарбоновой к-ты), нагревают смесь до т-ры ниже т-ры разложения пенообразователя (80—120°) и вводят аминный отвердитель в кол-ве 3—15% от веса полиэфира. В результате экзотермич. р-ции происходит вспенивание и отверждение материала. Применяемые эпоксидные смолы имеют вязкость 50—300 (или 80—160) *спуз* при 100°; для регулирования вязкости и стабилизации пены в композицию можно вводить небольшое кол-во (3—10%) толуола и 0,02—1% полиоксиэтиленовых эфиров. Отвердителем может служить диэтилентриамин. Напр., 9 вес. ч. эпоксидной смолы с т. размягч. 27°, мол. в. 460 и эпоксидэквивалентом 245 смешивают с 1 вес. ч.  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ; и 1 г полученного р-ра добавляют еще 19 г той же эпоксидной смолы, нагревают до ~45°, добавляют при перемешивании 8 вес.% диэтилентриамин и вспенивают при 100°. Получают пеноматериал с плотностью 0,16.

**41615 П.** Способ получения прессматериалов из шелухи анакарда. Немир (Verfahren zur Herstellung von verformbaren Massen aus Elefantenausnusschalen. Nemir Clarence T.) [K. N. H. Corp.]. Пат. ФРГ 950156, 4.10.56

Шелуху анакарда измельчают и нагревают с альдегидами в присутствии к-ты, хлорангидридов к-ты, окислителей, галогенирующих в-в, серы или хлоридов металлов. Напр., 100 вес. ч. размолотой шелухи анакарда смешивают с равным кол-вом конц.  $\text{HNO}_3$  и разбавляют двойным (по отношению к  $\text{HNO}_3$ ) кол-вом воды. Бурную р-цию регулируют охлаждением. Образовавшуюся смолу отмывают от к-ты и сушат на воздухе.

**41616 П.** Прессматериал из аминоксмолы. Акита, Араи, Нагаи (Рикё госэй дзюси кабусики кайся). Японск. пат. 3496, 15.06.54

Низкомолекулярный продукт конденсации мочевины и  $\text{CH}_2\text{O}$  (мол. соотношение 1:1,5—2,0) в присутствии щел. катализатора смешивают с вязкой целлюлозой (взятой в кол-ве, равном весу мочевины) и сушат при нагревании; продукт смешивают с 0,2—0,5%  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{SO}_3\text{H}$  (или его  $\text{NCH}_3$ -производного) и измельчают в шаровой мельнице. Порошок прессуют при 120—140° и давл. 200—300  $\text{кг/см}^2$ . Э. Тукачинская

**41617 П.** Способ получения конденсационных полимеров. Шлак (Verfahren zur Herstellung von Kondensationspolymeren. Schlack Paul) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 926758, 25.04.55

Аминокислотные к-ты, окси- или меркаптокарбонные к-ты или их производные конденсируют в присутствии небольшого кол-ва полимерных карбоновых к-т. Полученные полимеры далее можно обрабатывать изоцианатами, алкилениминами или окисями алкиле-

нов. В р-цию можно также вводить монофункциональные полиамины типа 6-пирролидингексил-1-амина, диамины, их ацильные производные, гликоли и дикарбоновые к-ты или такие дифункциональные соединения, которые содержат третичный атом N в молекуле. Напр., 0,02 моля полиакриловой к-ты растворяют в 10-кратном кол-ве воды, смешивают с 1 молем  $\epsilon$ -капролактама и нагревают 4 часа при 220° под давлением и 3 часа при 240° в инертной атмосфере. Получают полимер с т. пл. 207—208°; относительная вязкость 0,5%-ного полимера в крезоле составляет 2,09.

**41618 П.** Пленкообразующие линейные полиамиды, содержание 1,4-диаминоциклогексана и способ их получения. Уфер (Linear filmforming polyamides including 1,4-diamino cyclohexane and process. Ufer Hanns) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik A. G.]. Пат. США 2733230, 31.01.56

См. англ. пат. 714519, РИХХим, 1957, 102171.

**41619 П.** Полиизоцианаты (Polyisocyanates) [Wingfoot Corp.]. Австрал. пат. 164876, 15.09.55

Для получения полиизоцианатов из первичных полиаминов добавляют р-р полиамида к р-ру фосгена (I) в инертном р-рителе при т-ре < 50°; кол-во I составляет 0,5—0,9 моля на 1 экв амина. После введения всего р-ра полиамида добавляют дополнительное кол-во I и нагревают смесь до завершения р-ции.

**41620 П.** Способ получения гексаэтилциклотрисилоксана. Доби (Process for preparing hexaethylcyclotrisiloxane. Dobay Donald G.) [Union Carbide and Carbon Corp.]. Пат. США 2769830, 6.11.56

Чистый диэтилдихлорсилан гидролизуют смесью 3—9 объемн. ч. воды и 1 ч. растворимого в воде алифатич. одноатомного спирта, который содержит только атомы C, H, и O. Напр., к смеси 180 мл воды и 20 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  приливают по каплям 200 мл диэтилдихлорсилана. Т-ра при гидролизе самопроизвольно поднимается до 65°; смесь перемешивают до охлаждения, отделяют органич. слой, промывают водой и фракционируют. Получают 81 г гексаэтилциклотрисилоксана.

**41621 П.** Бис-гептаметилциклотетрасилоксанилэтан. Джохансон (Bis-heptamethylcyclotetrasiloxanylene. Johansson Oscar K.) [Dow Corning Corp.]. Пат. США 2762827, 11.09.56

См. франц. пат. 1109373, РИХХим, 1957, 72917. А. Ж.

**41622 П.** Полимеризация алкилциклотрисилоксанов под давлением. Данем, Уагнер (High pressure polymerization of alkylcyclotrisiloxanes. Dunham Milton L., Jr, Wagner George H.) [Union Carbide and Carbon Corp.]. Пат. США 2759006, 14.08.56

См. пат. ФРГ 946266, РИХХим, 1957, 52846. А. Ж.

**41623 П.** Полимеризация алкилциклоксилосилоксанов под давлением в присутствии кислотного катализатора. Данем, Уагнер (High pressure polymerization of alkylcyclotrisiloxanes in the presence of an acid catalyst. Dunham Milton L., Jr, Wagner George H.) [Union Carbide and Carbon Corp.]. Пат. США 2759008, 14.08.56

См. пат. ФРГ 946187, РИХХим, 1957, 42850. А. Ж.

**41624 П.** Способ полимеризации диалкилциклоксилосилоксанов в присутствии щелочных катализаторов. Данем, Уагнер (High pressure polymerization of dialkylcyclotrisiloxanes in the presence of a basic catalyst. Dunham Milton L., Jr, Wagner George H.) [Union Carbide and Carbon Corp.]. Пат. США 2759007, 14.08.56

См. пат. ФРГ 946923, РИХХим, 1957, 46195. А. Ж.

**41625 П.** Способ получения полиорганосилоксанов. Енкнер (Verfahren zur Herstellung von Organopo-

lysiloхanen. Jenkner Herbert) [Kali-Chemie A.-G.]. Пат. ФРГ 1002951, 25.07.57

Эфиры поликремневой к-ты нагревают с алюминий-органич. соединениями при 140—200°. Напр., 272 вес. ч. метилового эфира поликремневой к-ты (мол. в. 1730, степень полимеризации ~ 16) нагревают при 140—200° с 354 вес. ч. комплекса  $Al(C_2H_5)_3$  и  $(C_2H_5)_2O$ . Р-ция заканчивается через 30—60 мин. Получают вязкий полимер.

А. Жданов  
41626 П. Способ получения стабильных алкил- или арилполисилоксановых масел. Кнопф, Бервальд, Бринкман (Verfahren zur Herstellung von stabilen Alkyl- und/oder Arylpolydisiloxanölen. Knopf Herbert, Beerwald Alexander, Brinkmann Georg) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 957662, 7.02.57

Полисилоксановые масла, содержащие концевые OH-группы, циклич. полисилоксаны или их смеси обрабатывают при 100—200° соединениями, способными образовывать монофункциональные триалкилсилильные группы, в присутствии катионообменных полимеров природного или синтетич. происхождения, напр. в присутствии ионообменных углей, содержащих наряду с кислотными также и основные группы, или в присутствии катионообменных полимеров, находящихся в форме к-ты. Напр., 500 г полидиметилсилоксана смешивают с 6,5 г гексаметилдисилоксана; к смеси, имеющей вязкость 32 сст при 20°, добавляют 15 г тонкоизмельченного сульфогля и нагревают 4 часа при 140°. После фильтрования получают нейтр. полимер с вязкостью 360 сст.

А. Жданов  
41627 П. Винилсилоксаны и их применение для обработки стеклянной ткани. Кларк (Vinyl silicon compound and method of application to glass fibers. Clark Harold A.) [Dow Corning Corp.]. Пат. США 2762717, 11.09.56

Стеклянную ткань смачивают р-ром соли ф-лы  $CH_2=CHSi(ONR_x)_xO_{(3-x)/2}$  с конц-ией 0,01—1 вес.% в пересчете на  $CH_2=CHSiO_{1,5}$  и высушивают ткань при  $t_{ре} \geq 100^\circ$  или  $\geq 250^\circ$  до исчезновения шел. р-ции. В ф-ле R — одновалентный углеводородный или оксигидрогенный радикал, причем в четырех R суммарно содержится < 13 атомов C; x — число от 0,5 до 3. Напр., 3,22 г 20%-ного р-ра гидроокиси  $\beta$ -оксипропилтриметиламмония в метаноле разбавляют 3,22 г воды и смешивают с р-ром 1 г винилтриэтоксисилана в 4 г трет-бутанола. Смесь перемешивают 1 мин., разбавляют водой до конц-ии 0,21%  $CH_2CHSiO_{1,5}$ , пропитывают стеклоткань и сушат 5 мин. при 200°. Стеклотекстолит на полиэфирных смолах и обработанной ткани сохраняет во влажном состоянии 90,5% исходной прочности, тогда как стеклотекстолит на необработанной ткани сохраняет во влажном состоянии только 22% исходной прочности.

А. Жданов  
41628 П. Топливустойчивые, эластичные при низкой температуре изделия из галогенированных полидиметилсилоксанов. Кидвелл (Fuel-resistant articles having low temperature flexibility from halogenated polydimethylsiloxanes. Kidwell Alfred S.) [The Connecticut Hard Rubber Co.]. Пат. США 2736720, 28.02.56

Полидиметилсилоксановую эластичную смолу с мол. в.  $\geq 400\,000$  растворяют в 10—20 ч. летучего галогенированного р-рителя; р-р, имеющий низкую вязкость, нагревают до 38—82°, добавляют к нему небольшое кол-во органич. перекисей (перекиси бензоила, лауроила, перекиси трет-бутила) и пропускают через р-р  $Cl_2$  в смеси с избытком инертного газа с такой скоростью, что часть  $Cl_2$  не вступает в р-цию. Кол-во молей  $Cl_2$  составляет 110—210% на элементарное звено полимера. Частично хлорированную смолу, в которой мол. отношение Cl к Si > 1, но < 2, выде-

ляют из р-ра, смешивают с 10—30 об. ч. наполнителя ( $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $MgO$ ,  $Al_2O_3$  и  $ZnO$ ) и органич. перекисью, формуют и вулканизуют. Напр., к р-ру силоксановой смолы в  $CCl_4$  с конц-ией 7,5 вес.% добавляют 0,2 вес.% перекиси бензоила, нагревают до 60° и обрабатывают  $Cl_2$ , разб. 2—3 объемами  $N_2$  при УФ-освещении.  $CCl_4$  затем отгоняют. 100 ч. частично хлорированной смолы, содержащей ~ 0,7 атома Cl на 1 атом C или 1,4 атома Cl на 1 атом Si, смешивают с 15 об. ч.  $Al_2O_3$  и 5 вес. ч. перекиси бензоила, формуют в течение 15 мин. под давлением при 110° и вулканизуют в шкафу 1 час при 153° и 16 час. при 149°. Набухание материала в стандартном топливе составляет 77% за 24 часа.

Л. Пашковская  
41629 П. Способ получения металлоорганических производных. Рейтер (Verfahren zur Herstellung von organischen Metall-Verbindungen. Reuter Martin) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 1000997, 19.06.57

Алкоголяты поливалентных металлов и одно- или двухатомных спиртов обрабатывают органич. изоцианатами или образующими их в-вами в присутствии или в отсутствие инертного р-рителя. Продукты р-ции целесообразно затем обработать в-вами, разрушающими алкоголятные связи, напр. водой, спиртами или к-тами. Один из компонентов р-ции можно вводить постепенно: вначале при ~ 20° и оставшуюся часть — при нагревании извне. Алкоголяты металлов можно также вначале обработать небольшим кол-вом воды, спирта или к-ты, а затем изоцианатом. Напр., 357 вес. ч. фенилизотиоцианата смешивают с 204 вес. ч. изопропила Al, растворенного в 400 вес. ч. ксилола. Сильно экзотермич. р-цию регулируют внешним охлаждением так, чтобы т-ра не превышала 100°. От полученного прозрачного р-ра отгоняют р-ритель (в конце под вакуумом). Получают 555 ч. мягкой смолы, растворимой в органич. р-рителях.

А. Жданов  
41630 П. Способ получения политиоацеталей. Шлак (Verfahren zur Herstellung von Polythioacetalen. Schlack Paul) [Bobingen A.-G.]. Пат. ФРГ 919667, 2.11.54

Димеркаптаны, содержащие  $\geq 3$  атомов в цепи между меркаптогруппами, нагревают в присутствии кислотных катализаторов с карбонильными производными (ацетальми или сложными эфирами), заканчивая р-цию под вакуумом. Процесс ведут до получения полимеров желаемого мол. веса, причем тиоацетали, содержащие только одну тиоацетальную группу, должны легко отделяться от летучих меркаптанов. В качестве исходных в-в можно также применять производные ф-лы  $XC(R')(R')SRSC(R')(R')X$ , где R — 2-валентный остаток, лучше линейного строения, R' — H, алкил, замещ. алкил или вместе с другим R' — алкилен и X — остаток одноатомного спирта, меркаптана или летучей к-ты. Напр., смесь 1 моля гексаметилендимеркаптана, 1 моля дибутилформала и 1%  $ZnCl_2$  нагревают до получения политиоацетала с т. пл. 72—73°, полимер дважды расплавляют в воде, отделяют, вводят 0,5% камфорсульфоновой к-ты или 0,4% бутансульфимида и нагревают в вакууме при 180° до получения полимера, образующего волокна. Продукты, имеющие т. пл. 50—200°, применяют в качестве пластмасс, пластификаторов и для покрытий. Р. Франкфурт

41631 П. Способ предотвращения деполимеризации углеводов и их производных. Фишер, Гродде, Сидов, Штреккбах (Verfahren zur Verhinderung oder zum Abbrechen von depolymerisationsvorgängen bei polymeren Kohlenhydraten, deren Abkömmlingen bzw. Derivaten. Fischer Karl, Grotede Karl-Heinz, Sydow Herbert, Streckbach Ernst) [Deutsche Erdöl — A.-G.]. Пат. ФРГ 923091, 3.02.55



Для предотвращения снижения вязкости водн. р-ров углеводных полимеров (крахмала, пектина, альгинатов и производных целлюлозы) в них вводят восстановители, напр. полиоксисбензол, сульфиды, гексозы, гексобиозы, уроновые к-ты, виноградный сахар или альдегиды в кол-ве от следов до 1% (считая на сухой полимер) или от 0,1 до 10%, считая на р-р. А. Жданов 41632 П. Стабилизированные активаторы и их применение в эмульсионной полимеризации. Юрейнек, Таккер, Сент-Джон (Stabilized activators and their use in emulsion polymerization. Ura-neck Carl A., Tucker Charles M., St. John Willard M., Jr) [Phillips Petroleum Co.]. Канадск. пат. 511632, 5.04.55

Соль  $Fe^{2+}$  растворяют в воде, добавляют по крайней мере эквивалентное кол-во растворимого пирофосфата и вводят третий компонент — соль, содержащую одновалентный катион и анион, обладающий восстановительными свойствами; анион этой соли инертен по отношению к иону Fe. Р-р затем нагревают при 40—100° в течение 5—90 мин. Каждая из солей содержится в р-ре в кол-ве 0,1—10 ч. на 100 ч. воды. Р-р применяют в качестве активатора при полимеризации диолефинов с сопряженными связями в эмульсии в присутствии окислительных катализаторов. С. Басс

41633 П. Активаторы и их применение в эмульсионной полимеризации. Юрейнек, Сент-Джон, Фрайлинг, Троян (Activator compositions and their use in emulsion polymerization. Ura-neck Carl A., St. John Willard M., Fryling Charles F., Troyan James E.) [Phillips Petroleum Co.]. Канадск. пат. 511633, 5.04.55

Способ получения активатора, описанный в канадск. пат. 511632 (РЖХим, 1958, 41632), отличается тем, что в качестве третьего компонента применяют соль, анион которой не обязательно должен обладать восстановительными свойствами, напр. растворимый фторид. Конц-ия каждой из солей в р-ре составляет 0,5—5 ч. на 100 ч. воды. С. Басс

41634 П. Поглотитель ультразвуковых колебаний. Морисима, Йосида, Исидзаки [Токио сибатура дэнки кабусики кайся]. Японск. пат. 7332, 12.10.55

Смесь (в %) 5—30 графита с зернами размером 1—10  $\mu$ , 30—50 фенольной смолы (также полистирола или полиэтилена) и необходимое кол-во  $SiO_2$  или  $Al_2O_3$  формуют при 160—180°. М. Гусев

41635 П. Способ изготовления емкостей из стеклопластиков (Procédé de fabrication de récipients en fibres de verre) [N. V. Polypress I. O.]. Франц. пат. 1110980, 20.02.56

Емкости (бочки) для маслянистых продуктов изготовляют из стеклянных матов, которые после укладки по форме пропитывают или опрыскивают связующим и полимеризуют. Днище из аналогичного материала с загнутыми краями накладывают на корпус бочки, обматывают место соединения лентой из стекломата, смачивают ее связующим и полимеризуют. Описан также способ заделки в стенках бочки металлич. деталей с винтовой нарезкой. С. Иофе

41636 П. Облицовочный материал на войлочной основе для полов. Безман, Браунинг (Felt base floor covering. Bezman Irving I., Browning Daniel D.) [Armstrong Cork Co.]. Пат. США 2739082, 20.03.56

Облицовочный материал состоит из: а) войлочной основы, б) клеящего окрашенного слоя, содержащего ~ 50—80 вес.% инертного наполнителя (древесной муки, тонкоизмельченного шифера, мела, глины и т. п.) и ~ 20—50 вес.% композиции, состоящей из ~ 25—80 (40—65) вес.% бутадиен-стирольного (30—60 ч. стирола и 40—70 ч. бутадиена), бутадиен-акрило-

нитрильного (20—45 ч. акрилонитрила и 55—80 ч. бутадиена) или изобутилен-изопренового (97—99 ч. изобутилена и 1—3 ч. изопрена) каучука или полихлоропрена и ~ 20—75 (35—60) вес.% полистирола, поливинилхлорида или сополимера 80—95 ч. винилхлорида с 5—20 ч. винилацетата или винилиденхлорида, в) декоративного поверхностного покрытия, содержащего виниловую смолу. Войлочную основу можно пропитывать асфальтом, НК или СК или смесью асфальта и каучука. После нанесения клея материал нагревают при 70—90° до удаления всей воды (от 5 мин. до 2 час.), после чего наносят декоративный слой и нагревают при ~ 165°. Я. Кантор

41637 П. Способ покрытия пропитанных смолами листов меламиноформальдегидной смолы. Уонсидлер, Томас (Process of coating a resin impregnated support sheet with a melamine-formaldehyde composition and resulting product. Wohnsiedler Henry P., Thomas Walter M.) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2739081, 20.03.56

Поверхность листа, пропитанного термореактивной смолой, покрывают пастообразной суспензией пластифицированной, нерастворимой, плавкой меламиноформальдегидной смолы в среде водн. спирта, листы высушивают и прессуют под давлением. Для изготовления суспензии смешивают растворимую меламиноформальдегидную смолу с пластификатором на горячих вальках до тех пор, пока смола не перейдет в нерастворимое, но плавкое состояние, после чего пластифицированную смолу диспергируют в водн. р-ре летучего одноатомного спирта, содержащего 1—4 атома С. Пластификатором может быть спирт. или водно-спирт. р-р линейного полиамида, имеющего т. размягч. < 165°, поливинилформаль, поливинилацеталь или поливинилбутираль, содержащие ОН-группы, кол-во которых (в пересчете на поливиниловый спирт) составляет 10—25% от общего веса поливинилацетала. Вес. отношение смолы к пластификатору составляет от 85:15 до 60:40; отношение пластифицированной смолы к дисперсионной среде составляет от 40:60 до 20:80, а отношение воды к спирту от 90:10 до 50:50. Б. Шемякин

41638 П. Уплотняющая масса. Виллемс (Dichtungsmittel. Willem's Peter). Пат. ФРГ 937608, 12.01.56

Уплотняющая масса состоит из продуктов конденсации фенолов или крезолов и силикатов, смешанных с графитом, преимущественно флинтграфитом и связующего в-ва, полученного по герм. пат. 833671. Материал применяют для уплотнения деталей машин, соединений труб, двигателей внутреннего сгорания, металлич. кожухов и т. п. Он отличается высокой теплостойкостью и хим. стойкостью. Напр., 920 ч. растворенного силиката К (жидкого стекла, 28° Bé) нагревают до 105° и постепенно вводят 80 ч. 10%-ного цел. р-ра фенолята (рН ~ 10). При непрерывном перемешивании выпадает осадок, переходящий через некоторое время в р-р. Добавление фенолята повторяют несколько раз до тех пор, пока растворенные осадка не замедлятся. 600 вес. ч. полученного вязкого в-ва смешивают с 400 вес. ч. графита до получения однородной массы. М. Альбам

41639 П. Способ удаления термопластичных смол с проводников и их лужение. Пессел (Method of removal of thermo-plastic resins from conductors and tinning thereof. Pessel Leopold) [Radio Corp. of America]. Пат. США 2734000, 7.02.56

Медные проводники, изолированные термопластичными смолами, жидкими при повышенных т-рах, предварительно обрабатывают размягчающим изоляцию в-вом, а затем погружают в лудящий сплав. При этом происходит одновременно удаление изоляции и

лужение проводника. В качестве размягчителей используют бензойную к-ту и ее эфиры, а также метилendisалициловую,  $\beta$ -резорциловую, салициловую, ацетил- или *n*-аминсалициловую, *o*-, *m*- и *p*-хлор- или аминобензойную к-ты, 2,4-дихлор- или 4-хлор-3-нитро-, *o*-бензоил-, метокс- или этоксибензойную к-ты. Размягчитель употребляют вместе с флюсом, напр. канифолью, взятой в кол-ве 20—90%. Т-ра лудящего сплава 260—370°. Выдержка проводника в лудящем сплаве 2—5 сек. в зависимости от его размеров и типа покрытия.

Ю. Петрашко

41640 П. Оборудование для изготовления изделий продолговатой формы из полиамидов. Дейвис, Кох (Equipment for making elongated shapes from polyamides. Davis William, J., Koch Robert B.) [Polymer Corp.]. Пат. США 2736057, 28.02.56

Стержни и трубки из высокопластичных полиамидов типа найлона изготавливают на червячном прессе, мундштук которого представляет собой трубу из нержавеющей стали, покрытую с внутренней стороны для уменьшения коэф. трения тонким слоем политетрафторэтилена. Снаружи мундштук имеет ряд наружных охлаждающих камер, которые можно перемещать вдоль по длине мундштука для регулирования температурного режима при формовании. Я. Кантор

См. также: раздел *Химия высокомолекулярных веществ* и рефераты: Общие вопросы 39839, 39990, 40847, 41644, 41653. Сырье 40591, 40608—40610, 41643. Методы испытания 41751, 42019. Полимеризация смолы 40575, 40667, 41892, 41903. Полиэфиры 41906. Фенолформальд. смолы 38970, 41682, 41783, 41906. Мочевинно- и меламиноформальд. смолы 41906, 41997, 42001. Полиамиды 41906. Полиорганосилоксаны 41678, 41720, 41906, 42005. Слоистые пластик 41909. Пенопласты 40539. Ионообменные смолы 39003, 39104, 39106—39108, 39348, 40173, 40315, 40670, 40671, 41284, 41862. Пластификаторы 40606. Покрытие пластмасс лаком 41672, 41686

## ЛАКИ. КРАСКИ. ЛАКОКРАСОЧНЫЕ ПОКРЫТИЯ

Редактор М. Ф. Сорокин

41641. К методике вычислений в лакокрасочном производстве. Морозов И. Р., Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 8, 1270—1274

Показано, что для вычисления функциональной зависимости между *t*-рой и вязкостью воды, рецептурой и вязкостью коллоксилиновых и перхлорвиниловых р-ров, длительностью варки и кислотностью глифталевой смолы, *t*-рой и длительностью варки той же смолы, рецептурой загрузки и длительностью варки лакомасляной основы можно пользоваться ф-лой:  $Y_n = Y_a / (AY_b \cdot X_n + 1)$ , где *a* и *b* — пределы, в которых физ.-хим. величины находятся в функциональной зависимости, а *A*, *B* — константы, которые находятся решением системы двух ур-ний с известными *Y* и *X* для двух точек кривой. Н. Гарденин

41642. Защитные и лаковые покрытия на основе синтетических смол и тенденции их дальнейшего развития. Ямада, Пурасутикуссу, Japan Plastics, 1957, 8, № 2, 13—17 (японск.)

В настоящее время наиболее широкое применение для изготовления термостойких, химически стойких, антикоррозионных и других защитных покрытий нашли такие виды синтетич. смол, как фенольные, поливинилхлоридные, мочевинные и меламиновые. В дальнейшем для этой цели, по-видимому, будут использовать насыщ. полиэфирные смолы, эпокси-смолы, полиуретаны и сополимеры стирола с бутадиеном. В. Иоффе

41643. Фурфурол и его применение для синтеза смол. Турко (Il furfurolo. Turco T. A.), Pitture e vernici, 1957, 13, № 7, 447—453 (итал.)

41644. Пластмассы в качестве пленкообразующих в производстве лаков. Торричелли (Le materie plastiche come elementi filmogeni nella preparazione delle vernici. Torricelli G.), Ind. vernice, 1957, 11, № 6, 141—143 (итал.)

41645. Юньнаньский шеллак. Чэнь Гуань-хуэй Хуасюэ шицзе, 1957, 12, № 6, 265—267 (кит.)

41646. Применение алкидных смол в производстве лаков. Цзян Бай-фын, Хуасюэ шицзе, 1956, № 7, 363—366 (кит.)

41647. Получение красок на основе алкидных смол, модифицированных фенольными смолами. Ян Цзэн-шоу, Хуасюэ шицзе, 1956, № 5, 265—267 (кит.)

41648. Полибутадиен и его применение в производстве лакокрасочных покрытий. Ремон (La polybutadiène et ses applications dans la fabrication des peintures. Remond J.), Rev. prod. chim., 1957, 60, № 1238, 249—251, 253 (франц.)

При полимеризации бутадиена в присутствии натрия и при соответствующем температурном режиме, р-рителе, получается жидкий полибутадиен (бутарец) (I), пригодный для произ-ва лаков. Свойства I: мол. в. 1300—1500, вязкость 2500 *спуз*, (38°) уд. вес. 0,91 (20°), коэф.циент рефракции 1,519, йодное число 325—365, цвет по Гарднеру 10; растворяется в углеводородах, серном эфире, диоксане, пиридине, бутилацетате, нерастворим в воде, ограниченно растворим в ацетоне, высших спиртах, целлозольве. I может высыхать на воздухе за счет окисления двойных связей. При хлорировании образует хрупкие продукты, с *t*-рой пл. до 95°, причем растворимость улучшается. С малеиновым ангидридом I образует ионообменные смолы. Пригоден для произ-ва лаков холодной и горячей сушки, может применяться, как модификатор высыхающих масел и алкидных смол, а также в качестве пленкообразующего для термостойких покрытий, выдерживающих длительное воздействие *t*-ры 200—310° и кратковременное действие (30 сек.) *t*-ры 650°. Для термостойких покрытий рекомендуется состав (в вес. ч.): жидкий полибутадиен 100, алюминиевая пудра 100, минер. масло 135, нефтенатный сиккатив (в % к весу полибутадиена) — Co или Mn 0,03, Pb 0,3. Н. Аграненко

41649. Эпоксидные лаковые смолы. Сорокин М. Ф., Хим. пром-сть, 1957, № 5, 310—317

Обзор синтетич. эпоксидных (этоксидиновых) смол. Библ. 37 назв. Б. Шемякин

41650. Старение нитроцеллюлозных покрытий. Лактин А. Л., Писаренко А. П., Легкая пром-сть, 1957, № 8, 33—35

Изучено влияние составных частей покрытий для заменителей кожи (нитроцеллюлозы, пластификаторов (I), наполнителей (II)) на процессы старения покрытий (старение в течение 1 года в темноте, при воздействии светопогоды, в термостате при 90° и в фedomетре). Развитие процессов старения определяли по изменению свойств пленок (предел прочности и относительное удлинение при разрыве, вязкость 2%-ного р-ра пленки, потеря в весе). Большую роль играет хим. природа I (напр., дибутилфталат, дибутиладипинат и касторовое масло ускоряют, а диоктилсебадинат, трикрезилфосфат и дикаприлфталат замедляют старение), а также дозировка и природа II. В. Мискиянц

41651. Некоторые свойства латексных красок. Стшельба (Einiges über Latexanstriche. Strzelba H.), Plaste und Kautschuk, 1957, 4, № 6, 237 (нем.)



В последние годы сильно возросло применение латексов, особенно поливинилацетатных (с добавкой или без пластификатора), в красках. Указаны важнейшие преимущества латексных красок по сравнению с масляными, их особенности, а также недостатки и области применения латексных красок. Г. Цейтлин  
41652. Исследование латексов полимеров при помощи кино. Вандерхофф, Герни (A motion picture investigation of polymer latex phenomena. Vanderhoff J. W., Gurnee E. F.), Tappi, 1956, 39, № 2, 71—77 (англ.)

При помощи киносъемки наблюдались процессы высыхания 1%-ного латекса (I) и его коагуляции, при введении различных кол-в электролита (разб. р-ра  $\text{CaCl}_2$ ). Наблюдения велись в капле I на предметном стекле. Исследовалось также влияние природы и кол-в защитных коллоидов (метилцеллюлозы, поливинилбензилтриметилхлорида аммония и казеина) на стабильность I. Съемка производилась 16-мм камерой (без оптики), насаженной на микроскоп с 450-кратным увеличением. К. Беляева

41653. О величине частиц эмульсии синтетических смол. Ямаути Дзюси каки, Resin Finish. and Applic., 1957, 6, № 4, 1—4 (японск.)

41654. Кремнеземо-графитная краска. Эйверилл (Silica-graphite paint. Averill C. R.), Gas J., 1957, 289, № 4877, 27—28 (англ.)

Некоторые графитовые руды содержат большой процент кремнезема и после измельчения образуют чешуйчатый порошок, являющийся хорошим пигментом (I) для антикоррозионных красок. Пигмент этот устойчив к действию к-т и щелочей и не взаимодействует со связующим при хранении. Чешуйки I при нанесении краски перекрывают друг друга и обеспечивают хорошую укрывистость, прочность пленки, высокую водонепроницаемость и пониженную склонность к вспучиванию. Благодаря небольшому уд. весу I, он легко взмучивается в связующем даже после длительного хранения краски. Кремнеземо-графитные краски с успехом применяются для защиты мостов, газгольдеров, конденсаторов, баков для хранения масел и воды, различных стальных сооружений, напр. элеваторов для зерна, буровых вышек, дымовых труб. М. Гольдберг

41655. Поведение органических пигментов в высокотемпературных системах. Карр, Масгрейв (Behaviour of organic pigments in high-temperature systems. Carr W., Musgrave C.), J. Oil and Colour Chemists'Assoc., 1957, 40, № 1, 51—61 (англ.)

Рассмотрена стойкость органич. пигментов в эмалях, подвергаемых горячей сушке при t-ре 100—200° в течение 15—90 мин., и в слоистых пластиках, изготовленных из нескольких слоев бумаги, пропитанных синтетич. смолами и затем подвергнутых прессованию при 120—160° в течение 10—60 мин. Как в эмали, так и в пластики вводились также реакционноспособные белые пигменты, напр., литопон или  $\text{ZnS}$ . Приведена таблица результатов испытаний органич. пигментов в различных связующих мочевино- или меламинаформальдегидных смол, фенольноформальдегидных смол, полистирола, полиэтилена, поливинилхлоридных смол. М. Гольдберг

41656. Светостойкая оранжевая эмаль. Готфрид (Development, evaluation of an orange enamel of improved light fastness. Gottfried William A.), Finish, 1955, 12, № 5, 50—51 (англ.)

С целью разработки светостойкого оранжевого покрытия для окраски нижних поверхностей самолетов испытывали два светопрозрачных оранжевых свинцово-молибдатных кроны и (для сравнения) несветопрозрачные оранжевые свинцово-молибдатный и свинцовый кроны. Определяли цветостойкость покрытий (в аппа-

рате искусств. погоды), а также их отражательную способность и укрывистость. Светостойкие молибдатные пигменты имеют более высокие показатели.

В. Мискинянц

41657. Диспергирующее влияние поверхностноактивных веществ. Мэгуро (Meguro Kenjiro), Kōgō karaaku dzassai, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, 58, № 11, 905—907 (японск.)

41658. Механизм специфического замедляющего ржавление действия плумбатов в льняном масле. Кнудсен (The mechanism of the specific rust-inhibitive action of plumbates in linseed oil. Kundsens K. E.), J. Oil and Colour Chemists'Assoc., 1956, 39, № 12, 909—911 (англ.)

Показано, что Pb-пигменты, в частности Pb-сурин, воздействуют на льняное масло. При этом молекулы триглицеридов, присоединившие в процессе оксидации кислород с образованием сначала гидроперекисей, а затем дигидроксильных соединений, расщепляются, образуя растворимые соединения  $\text{Pb}^{4+}$  (плумбаты), обладающие ингибирующим противокоррозионным действием. Наличие растворенных в масле соединений  $\text{Pb}^{4+}$  подтверждается возможностью осаждения из него стеарата  $\text{Pb}^{4+}$ , а также перекисными числами. Динамика роста перекисных чисел показывает, что алкидные смолы, модифицированные маслом, расщепляются растворенными плумбатами значительно в меньшей степени, чем чистое льняное масло. Этим объясняется лучшее антикоррозионное действие Pb-сурика и плумбатов в пленке льняного масла, в сравнении с их действием в алкидных покрытиях. М. Гольдберг

41659. Изучение огнезадерживающих красок (краски на основе хлорсодержащих алкидов).— (Studies in fire-retardant paints (Chlorinated alkyd paint systems.—), Offic. Digest, 1956, 28, № 382, 942—953

Рассмотрены результаты испытаний огнезадерживающих красок, изготовленных на основе хлорсодержащих алкидов (I). I готовили на основе льняного масла и тетрафторфталевого ангидрида. Хорошие краски были изготовлены с различными кол-вами  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  и  $\text{MgSiO}_3$ . С ростом отношения  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  к I усиливается огнезадерживающая способность покрытий. Исследовано влияние добавок мочевиноформальдегидных смол (II) к I, бората Zn к  $\text{TiO}_2$  или  $\text{BaSO}_4$  к  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Наилучшие результаты получены с краской на основе I с соотношением  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ : $\text{BaSO}_4$  = 1:1. Хуже других оказалась краска на основе II, содержащая  $\text{TiO}_2$ . М. Гольдберг

41660. Оценка некоторых фунгицидов для красок. Арнолд, Кларк (The evaluation of some fungistats for paint. Arnold M. H. M., Clarke H. J.), J. Oil and Colour Chemists'Assoc., 1956, 39, № 12, 900—908 (англ.)

Испытано действие 15 фунгицидов, вводившихся в поливинилацетатную краску в различных конц-ях. Наилучшие результаты получены с гидроокисью три-н-бутилолова. Хорошей активностью обладает  $\text{ZnCl}_2$ . Значительно худшие результаты получены с пентахлорфенолом, моноклортимолом (3-ме-ил-6-изопропил-4-хлорфенол), моноклоризотимолом (смесь моноклорированных изопропилкрезолов), хлорксиленолом (3,5-диметил-4-хлорфенол), фенилмеркурацетатом, фенил-8-меркуроксихинолином, дифенил-2,2-динафтилметан-3,3-димеркурсульфонатом. М. Гольдберг

41661. Теплостойкие силиконовые краски. Миура, Цукада, Окуно (Miura Y., Tsukada T., Okuno T.), Tosiba rōbō, Toshiba Rev., 1957, 12, № 6, 691—701 (японск.; рез. англ.)

41662. Защитная краска для днищ судов. Такаки (Takaki Jsamu), Фунэ-но караку, 1955, 8, № 4, 66—67 (японск.)

41663. Термоиндикаторные краски. Кирикэ (Culori termoscopec. Chirică Ecaterina), Metrol. apl., 1957, № 4, 31—33 (рум.; рез. русск., франц.)

Описаны наиболее распространенные термоскопич. краски, даны способы приготовления, свойства, их значение. М. С.

41664. Процессы стироллизации. Шейбер (Die Styrolisationsprozesse. Scheiber Johannes), Farbe und Lack, 1957, 63, № 9, 443—452 (нем.)  
Обзор. Библ. 113 назв. Н. Г.

41665. Физико-химическая характеристика болгарского экстракционного виноградного масла. Герасимов, Цанев, Бенбасат (Физико-химическая характеристика на българското екстракционно гроздово масло. Герасимов Михаил, Цанев Димитър, Бенбасат Нели), Химия и индустрия, 1957, 29, № 4, 7—11 (болг.)

Виноградное масло содержит ~ 50% линолевой к-ты. Рекомендуется применение этого масла в лакокрасочной пром-сти. М. С.

41666. Защита от ржавления промышленных установок. Хебберлинг (Rostschutz an Industrieanlagen. Hebbeling Hans), Industriemeister, 1957, 6, № 7, 139—140 (нем.)

На основании новых немецких технич. условий DIN 55928 описаны способы защиты промышленных металлических конструкций от коррозии с помощью лакокрасочных покрытий. Приводятся данные по рациональному выбору этих покрытий, способов подготовки поверхности, нанесения красок, грунтовок. Ряд фирм рекомендует транспортировать конструкции неокрашенными и красить на месте. Я. Лапин

41667. Окраска изделий электростатическим способом. Часть I. Бек (Electrostatic application. Part I. Beck E. S.), Organ. Finish., 1957, 18, № 7, 8—11 (англ.)

Кратко описаны существующие методы окраски в электростатич. поле. При электростатич. распылении частицы краски должны находиться в воздухе дольше, чем обычно и поэтому краска не должна быть чрезмерно быстросохнущей. Для этого следует брать более высококипящие р-рители, чем обычно. Процесс нанесения покрытия может быть либо непрерывным, либо периодическим. В последнем случае включение распылителя осуществляется с помощью фотоэлемента, в момент прохождения перед ним изделия. В. Мискинянц

41668. Установка для окраски в электростатическом поле. Веттернек (Die elektrostatische Lackieranlage bei der Deutschen Philips GmbH Apparatefabrik Berlin. Wetterneck N von), Industrie-Lackier-Betrieb, 1957, 25, № 9, 253—257 (нем.)

Описана установка с вращающимися чашами для безвоздушного электростатич. распыления красок. Н. Гарденин

41669. Нанесение покрытий методом огневого распыления. Нагасака, Пурасутикуску, Japan Plastics, 1957, 8, № 1, 50—54 (японск.)

41670. Современные лакокрасочные материалы в химической промышленности. Этерен (Moderne Anstrichmittel-wichtige Helfer in der chemischen Industrie. Oeteren K. A. van), Lab.-Praxis, 1957, 9, № 9, 101—104 (нем.)

Краткий обзор свойств и применения составов на базе хлоркаучука, циклокаучука, полиуретанов, эпоксидных и силиконовых смол, бутилгитаната, латекса, неопрена и цинковой пыли. Н. Гарденин

41671. Лакирование маршрутных указателей способом окунания с сушкой инфракрасными лучами. Кольке (Lackierung von Richtungsschildern im Tauchverfahren mit Infrarot-Trocknung. Kolke

Fr.), Industrie-Lackier-Betrieb, 1956, 24, № 8, 192—196 (нем.)

Описаны аппараты для лакирования окунанием маршрутных указателей для ж.-д. вагонов и сушки их ИК-лучами. После лакирования наносят надпись методом распыления по трафарету. М. Гольдберг

41672. Покрытие пластмасс лаком. Фулон (Lackierungen von Kunststoffen. Foulon A.), Maschinenmarkt, 1957, 63, № 60, 18—19 (нем.)

При лакировке пластмасс предлагается, также как в случае металлов, предварительно обрабатывать поверхность пескоструйным аппаратом. Для обезжиривания употребляют р-рители, не действующие на поверхность пластмассы. Тонкая пленка лака уменьшает водопоглощение и загрязняемость, а также делает изделие блестящим. Указаны типы лаков, применяемых для лакировки различных пластмасс. Г. Цейтлин

41673. Новая автоматическая линия обеспечивает экономию. Лео (New finishing line effects economies. Leo Herbert S.), Organ. Finish., 1957, 18, № 7, 20—21 (англ.)

Краткое описание автоматич. линии для нанесения лакокрасочных покрытий на листовой металл. В. Мискинянц

41674. Окраска поверхностей магниевых сплавов и основы изоляции (порозаполнения) поверхности. Хиггинс (The painting of magnesium alloy surfaces and the principle of surface sealing. Higgins W. F.), Trans. Inst. Metal Finish., 1955—1956, 33, 370—379. Diskuss., 380—382 (англ.)

Рассматриваются различные факторы, влияющие на выбор методов покрытия поверхностей Mg-сплавов, особое внимание обращается на их очистку и сушку. Рекомендуется анодизация поверхности в р-ре двувтористого аммония при переменном токе ~ 100 в. Для получения лучших результатов при окраске следует принимать во внимание два фактора — высокую реакционноспособность Mg-поверхностей в водн. и, особенно, кислотных средах и щел. природу продуктов р-ции на Mg-поверхности при соприкосновении ее с воздухом и влагой. Вследствие этого следует применять лакокрасочные составы, не слишком чувствительные к щелочам и водостойкие. Для верхнего, отделочного покрытия рекомендуется применять покрытия горячей сушки. Б. Шемякин

41675. Водонепроницаемое покрытие на основе силиконов. Де-Буй (Une protection un peu méconnue: l'hydrofuge aux silicones. De Bouille J.), Chim. peintures, 1957, 20, № 7, 290—295 (франц.)

Сообщаются результаты наблюдений за поведением главным образом на строительных материалах защитных водонепроницаемых покрытий на основе р-ров силиконовых смол и силиконоват калия в уайт-спирите. Силиконовые смолы применяются в виде р-ров 3—5%-ной конц-ии, «силиконаты» — 4%-ной. Покрытия после высыхания не изменяли внешнего вида и цвета обработанной поверхности и предохраняли ее от проникновения влаги и от набухания в воде, так как выхший слой силиконового покрытия обладает водоотталкивающими свойствами. Н. Аграненко

41676. Индукционная сушка лакокрасочных покрытий. Микельсон А. Э., Титин И. А., Тр. Ин-та физики АН Латв.ССР, 1954, 7, 91—103

41677. Сушилки для лакокрасочных покрытий. Рюб (Lacktrocknungsanlagen. Rüb Friedmund), Maschinenmarkt, 1957, 63, № 76, 14—16 (нем.)

Схематическое описание конструкций, разбор достоинств и недостатков различных типов сушилок при обогреве газом, электротоком, ИК-лучами и комбинированном обогреве. Н. Гарденин



**41678. Применение силиконовых смол для теплоустойчивых покрытий.** Краусс (Über die Verwendung von Silikonharzen als Bindemittel für temperaturbeständige Anstriche. Krauss W.), Elektrotechnik und Maschinenbau, 1957, 74, № 15-16, 349—355 (нем.)

Изложены теоретич. основы процессов отверждения силиконовых смол. При сочетании силиконовых смол с особыми органич. полиэфирами можно получить покрытия с высокой твердостью, блеском, хорошей эластичностью, высокой скоростью отверждения и хорошей стойкостью к р-рителям. При сочетании силиконовых смол с алюминиевой бронзой, имеющей определенную величину частиц, получают покрытия с теплоустойчивостью до 600°.

Г. Цейтлин

**41679. Химическая обработка поверхности железа.** Копниц (Die chemische Untergrundbehandlung des Eisens. Koppitz E.), Plaste und Kautschuk, 1957, 4, № 8, 319—322 (нем.)

Краткий разбор основ коррозии железа, методы хим. подготовки и сравнительная оценка их.

Г. Цейтлин

**41680. Испытания промышленных красок.** Андерсон (Bedömning av industrifärger. Andersson Börje), Tekn. tidskr., 1956, 86, № 28, 633—636 (шведск.)

**41681. Применение хроматографии на бумаге при анализе красителей, лаков и органических пигментов.** Спиго (La cromatografia su carta applicata all'analisi dei coloranti, delle lacche e dei pigmenti, organici. Spigo Roberto), Pitture e vernici, 1957, 13, № 7, 441—444 (итал.)

**41682. Уменьшение веса фенольных новолачных смол при нагревании.** Йокояма (Yokoama Ryōji), Хитати Хёрон, Mag. Electr. and Mech. Engrs. 1956, 38, № 10, 87—92 (японск.)

**41683. О диспергировании пигментов в связующих.** Виршинг, Хауг (Über die Dispergierung von Pigmenten in Bindemitteln. Wirsching Franz, Haug Robert), Dtsch. Farben-Z., 1957, 11, № 10, 391—394 (нем.)

Описаны два новых метода определения маслосмкости (М) с использованием плагстографа — прибора, состоящего из лабор. двухвальной замесочной машины с емкостью корыта в 230 мл, асинхронного мотора и прибора, регистрирующего величину крутящего момента на приводе. При первом методе («Метод постоянной дозировки масла») в корыто машины с отвешанным кол-вом пигмента из бюретки подается связующее каплями с постоянной скоростью. М выражается в кол-ве связующего, израсходованного к моменту достижения максим. нагрузки, при которой пигмент и связующее впервые образуют пасту. Расход масла отсчитывается непосредственно на оси времени диаграммы регистрирующего прибора. При втором методе («Метод дозировки пигмента») в корыто загружают все связующее и пигмент в кол-ве, примерно отвечающем М по Вагнеру. Через некоторое время, после достижения максим. нагрузки, вновь загружают небольшое кол-во пигмента, который вызывает новый максимум нагрузки. Периодич. загрузка пигмента продолжается до момента рассыпания пасты на крошки. По кол-ву израсходованного пигмента к моменту начала разрушения пасты рассчитывается М. Продолжительность испытания может достигать нескольких часов. При воспроизведении определений М этими методами расхождения результатов колеблются в пределах от  $\pm 2$  до  $\pm 4\%$ . Числовые значения М, полученные различными методами, специфичны и не могут сравниваться.

Н. Гарденин

**41684. Испытания относительной эффективности хроматных пигментов (красок) в антикоррозионных грунтовках.** Кол (Tests on the relative efficiency of chromate pigments in anticorrosive primers.

Cole H. G.), J. Appl. Chem., 1955, 5, № 5, 197—208 (англ.)

Сопоставлено антикоррозионное действие 17 хроматных пигментов (красок), поочередно вводившихся в одно и то же связующее (масляно-кумароновый лак) при окраске двух Mg-сплавов (I), Al-сплава (II) и фосфатированной мягкой стали (III). Окрашенные образцы подвергали стандартному испытанию на периодич. орошение морской водой; степень коррозии определяли по потере веса после удаления продуктов коррозии. Время экспозиции для I, II и III было соответственно, 12 месяцев, 4,5 года и 28 месяцев. Лучшие результаты (в расчете на единицу веса краски) получены с  $\text{SrCrO}_4$ ; хорошее защитное действие оказывают также смешанные калий-цинковые и натрий-цинковые хроматы,  $\text{ZnCrO}_4$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{ZnCrO}_4 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$  и  $\text{CaCrO}_4$ . Сравнительно слабо защищают металл от коррозии хроматы Cd, Pb и Ba.

В. Мискинянц

**41685. Образование пузырей на покрытиях по металлу.** Хауг, Ванлер, Хаман (Über die Blasenbildung in Metallanstrichen. Haug R., Wanler D., Hamann K.), Dtsch. Farben-Z., 1957, 11, № 7, 265—270 (нем.)

Установлено, что причиной образования пузырей на покрытиях по металлу являются водорастворимые соли, которые остаются на поверхности металла при очистке и обезжиривании металл. частей перед лакировкой. Такие соли следует удалять с поверхности водой, очищенной от электролитов. Образование пузырей зависит также от водопроницаемости связующего. РЖХим, 1958, 23365.

Г. Цейтлин

**41686. Измерение адгезии лаковых покрытий к пластическим массам на ультрацентрифуге.** Ульбрихт (Haftfestigkeitsmessungen an Plastrn mit einer Ultrazentrifuge. Ulbricht Karlheinz), Plaste und Kautschuk, 1957, 4, № 1, 7—11 (нем.)

Предложен новый метод измерения адгезии лаковых покрытий к пластмассам, исключаяющий влияние сил трения, сдвига и т. д. Лаковый слой отрывается от пластмассы центробежными силами, действующими нормально к поверхности сцепления. Описана ультрацентрифуга и ход испытаний. Результаты испытаний истолкованы с точки зрения теории адгезии.

Е. Хургии

**41687. Владопроницаемость пластифицированных композиций.** Лельчук Ш. Л., Седли В. И., Ж. прикл. химия, 1957, 30, № 7, 1041—1049

Изучено влияние пластификаторов (П) на владопроницаемость (В) поливинилхлоридных пленок. В зависит от конц-ии П (прямая зависимость) и от хим. природы П. Наиболее эффективные П, особенно алифатич. (дибутыл- и диоктилдиглицилат, дибутил- и диоктилсебацат), сильнее всего понижают владозащитные свойства пленок. Увеличение В при введении П в полимер происходит вследствие уменьшения сил между- и внутримолекулярного взаимодействия, что приводит к увеличению подвижности макромолекул и облегчает диффузию молекул воды. Предложена эмпирич. ф-ла, связывающая значение коэф. В с эффективностью П и позволяющая вычислить В, зная рецептуру покрытия.

В. Мискинянц

**41688. АМР (2-амино-2-метилпропанол-1) в восках для натирки полов (AMR i självbonande golvvaxprodukter.** C. S. C.), Kemikaliefacket, 1957, 16, № 3, 47, 73—74 (шведск.)

**41689. Силиконовые политуры.** Оль (Silicon-polituren. Ohl Fritz), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1955, 81, № 5, 121—123 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Приведены сведения о политурах, содержащих силиконовые масла, в основном метилсиликоновые, различной вязкости. Приведены рецептуры эмуль-

сионных водн. политуры и политуры на основе органич. р-рителей, содержащие силиконовые масла с вязкостью 350 сст.

С. Шумахер  
41690. Краски для флексографии. Вулф (Flexographic inks. Wolfe Herbert J.), Amer Ink Maker, 1956, 34, № 10, 35—36, 38, 69 (англ.)

Флексография является разновидностью типографской печати и заключается в нанесении быстросохнущих низковязких красок с помощью эластичных валиков на такие материалы, как бумага, фольга, целлофан и другие пленки. Краски для флексографии содержат связующие: спирторастворимую нитроцеллюлозу, шеллак, канифоль, винсол, копалы, этилцеллюлозу, канифольномалеиновые, мочевиноформальдегидные смолы и органич. красители для лессирующих и пигменты для кроющих покрытий. В качестве р-рителей в этом случае применяются продукты, не оказывающие агрессивного действия на резиновые валики, а именно: спирты и целлозолы.

К. Беляева  
41691. Изготовление печатных красок для мимеографов. Стемпи (Making mimeograph inks at A. B. Dick Company. Stempel Lillian), Amer. Ink Maker, 1956, 34, № 9, 30—31, 33, 35 (англ.)

41692. Проблема цвета для современных печатных красок. Рюле (Farbtechnische Probleme bei neuzeitlichen Tiefdruck- und Anilin-Gummidruckfarben. Rühle Siegfried), Papier und Druck, 1956, 5, № 7, Druck und Reproduktion 104—107 (нем.)

Одним из основных требований к типографским краскам является глубина тона и яркость. Для укывистых красок эти показатели ограничиваются тем, что содержание пигмента обусловлено его маслосоемкостью в данном связующем, а для лессирующих — растворимостью красителей в связующем. Отмечается возможность повышения содержания пигмента в краске путем его максим. измельчения и придания соответствующей формы. Указывается на плохое качество красок, изготовленных на пигментах с высоким уд. весом, таких как желтый крон, красный железосиний, ультрамарин.

К. Беляева  
41693. Применение и экономия загустителя в печатных красках. Шэнь Цзянь-чжун, Жаньхуа, 1955, № 8, 333, 340 (кит.)

41694. Рецептуры типографских красок. Торричелли (Formulario di fabbrica. Torricelli Giorgio), Ind. vernice, 1957, 11, № 6, 158—162 (итал.)

41695 II. Электростатический метод и аппарат. Рансберг (Electrostatic method and apparatus. Ransburg Harold P.) [Ransburg Electro-Coating Corp.], Пат. США 2730460, 10.01.56

Предложены метод и аппарат для электростатич. нанесения покрытий на поверхность изделий, движущихся через камеру на подвесном конвейере, по определенной трассе через зону покрытий (ЗП) по направлению от входного к выходному отверстию камеры. Материал для покрытия (МП) распыляется и вдувается в ЗП в виде отдельных факелов из распылителей, параллельно направлению движения изделий. Электростатич. поле в ЗП, служащее для осаждения покрытия, создается высоковольтными коронирующими электродами, смонтированными в камере на изоляторах, расположенных с одной или двух сторон трассы. Противоположным электродом являются изделия, заземленные через конвейер. С одной из сторон ЗП в камере имеется канал, через который вентилятором воздух отсасывается в выхлопную трубу. Отсасывание производится в направлении, перпендикулярном трассе изделий, что способствует изменению направления движения ча-

стиц МП с продольного на поперечное. Частицы МП движутся, таким образом, не только вдоль изделий, но и между ними, осаждаясь более равномерно на их поверхности.

М. Гольдберг  
41696 II. Метод электростатического нанесения покрытия. Вотер (Electrostatic coating method. Vawter John E.) [Ransburg Electro-Coating Corp.], Пат. США 2730461, 10.01.56

Для электростатич. нанесения покрытия на плоские изделия типа панелей (П), предложена усовершенствованная установка, позволяющая получить равномерное распределение краски по поверхности П и избежать скопления краски (К) на углах. П, сгруппированные по несколько штук одна под другой, продвигаются на подвесном конвейере мимо чаши, распыляющей краску. Чтобы избежать концентрирования силовых линий электростатич. поля, образующегося между коронирующей чашей и заземленными П, а следовательно, концентрирования в углах П осаждаемой К, предложены приспособления, соединяющие нижние П с верхними. Эти приспособления изготовлены из электропроводящего материала; соединяя П, они своими выступающими кромками в то же время притягивают к себе избыток К от углов панелей.

М. Гольдберг  
41697 II. Полимеры стирола (Polymères de styrène) [Farbenfabriken Bayer A.-G.], Франц. пат. 1111236, 23.02.56

Растворимые в бензине (или совместимые с ним) пленкообразующие полимеры получают сополимеризацией стирола или его производных с эфирами акриловой или метакриловой к-ты и насыщ. алифатич. или циклоалифатич. спирта, содержащего > 8 (предпочтительно ~ 20) атомов С, в кол-ве 20—40 вес.% от общего кол-ва полимеризуемых мономеров. Полимеризацию можно проводить в р-ре, блоке, суспензии или водн. эмульсии, а также в присутствии других полимеризующихся виниловых соединений, в частности метил- или этилакрилата (или метакрилата), винилацетата или циклоалкиловых эфиров полимеризующихся к-т (акриловой, метакриловой, фумаровой, малеиновой и т. п.). Получаемые в этом случае пленки хорошо совместимы также с льняным маслом, штандойлем и глицеральными смолами. Пленки и лаковые пленки из полученных полимеров весьма стойки, светостойки и эластичны. Так, 680 ч. стирола, 320 ч. додецилметакрилата (или 300 ч. октадецилакрилата), 3 ч. перекиси бензоила и 650 ч. лакового бензина смешивают хорошо в закрытом сосуде под N<sub>2</sub> и нагревают сначала 24 часа при 90°, потом 48 час. при 130°. Полученный весьма вязкий р-р может быть разбавлен бензином. Р-р образует твердые прозрачные пленки.

Я. Кантор  
41698 II. Эфиры сополимеров ненасыщенных жирных кислот с винилароматическими соединениями и полиалкоксисилоксанами. Сампл, Стерджейс (Esters of co-polymers of an unsaturated fatty acid with a vinyl aromatic compound and an alkoxy polysiloxane. Sample James H. Sturges Robert A.) [Sherwin-Williams Co.], Пат. США 2746942, 22.05.56

Смолы получают при нагревании сополимера ненасыщ. монокарбоновой к-ты и моновинилароматич. соединения с алифатич. многоатомным спиртом, содержащим ≥ 3 ОН-группы; в процессе р-ции в продукт вводят полиалкоксисилоксан, или полиалкоксисилоксан, в котором ≥ 1 алкоксигруппы замещено на атом галогена, и заканчивают р-цию при соответствующей т-ре. Применяемые ненасыщ. алифатич. к-ты содержат 3—24 атома С и представляют собой жирные к-ты растительных высыхающих или полувысыхающих масел, не содержащие сопряженных



связей, напр. к-ты льняного, дегидратированного касторового или соевого масла, а также к-ты тунгового масла. В качестве моновинилароматич. соединений используют (в кол-ве 5—75 вес.%) стирол, винилтолуол и их галогензамещ. производные, а в качестве спиртов — глицерин и пентаэритрит. Применяемые полисилоксаны имеют флу  $\text{ROSi(R') (R'')OSi(R') (R'')}_n\text{OR}$  (R — алкил с 1—4 атомами C, R' и R'' — алкил или арил и  $n \geq 1$ , напр. 1,5-диметил-1,3,5-трифенил-1,3,5-триметокситрисилоксан (I). Соотношения компонентов в р-ции составляют: 40—60 вес.% сополимера к-т и винилароматич. соединений, 10—20 вес.% многоатомного спирта и 35—50 вес.% полиалкоксисилоксана. Напр., 1 вес. ч. к-т соевого масла нагревают в токе  $\text{SO}_2$  до  $217^\circ$ , вводят в течение 14 час. 1 вес. ч. стирола и затем продувают  $\text{CO}_2$  для удаления непрореагировавшего мономера. 223 г полученного сополимера нагревают в токе  $\text{CO}_2$  до  $150^\circ$ , вводят 52 г пентаэритрита, повышают т-ру до  $210^\circ$  и выдерживают 2,5 час. до снижения кислотного числа до 1,3. Смолу охлаждают до  $180^\circ$ , добавляют 153 г II и нагревают при  $237^\circ$  в течение 3,66 час. до снижения кислотного числа до 1,4. Смолу растворяют в смеси ксилола и метилизобутилкетона (1:1, конция р-ра 60%). Полимеры подобного типа используют для произ-ва электроизоляционных и пропитанных материалов и лаков.

**41699 П. Изготовление полиамидных составов для покрытий, наносимых из расплава, распылением или протягиванием.** Порциг (Verfahren zum Herstellen von Überzügen mittels Polyamiden im Schmelz-, Spritz- oder Durchzugsverfahren. Jorzig Adolf) [Siemens-Schuckertwerke A.-G.]. Пат. ФРГ 955207, 27.12.56

Полиамиды совместно с р-рителями, содержащими одну или несколько гидроксильных групп (предпочтительно, с триэтиленгликолем), нагревают до образования прозрачного р-ра. Горячий р-р наносят на окрашиваемое изделие и покрытие нагревают до т-ры, при которой гидроксильные группы р-рителя реагируют с  $-\text{CO}-\text{NH}-$  группами полиамида, а не вошедший в р-цию избыток р-рителя отгоняют (напр., при применении триэтиленгликоля покрытие нагревают до  $245^\circ$ , т. е. до т-ры кипения р-рителя). Покрытия отличаются высокой водостойкостью.

**41700 П. Сополимер винилового ароматического углеводорода, алкида на дегидратированном касторовом масле и масляного алкида, получаемого из масел с изолированными двойными связями.** Эрнст, Райхле (Copolymer of vinyl aromatic hydrocarbon, dehydrated castor oil alkyd and oil alkyd made from oils having isolated double bond. Ehring Heinz, Raichle Karl) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. США 2734880, 14.02.56

Способ получения пленкообразующего сополимера состоит в сополимеризации ~4 ч. мономерного ароматич. моновинилового углеводорода (напр., стирола) со смесью ~3,8 ч. алкидной смолы (I), содержащей 40—70% (предпочтительно 47%) остатков жирной к-ты дегидратированного касторового масла, и ~2,2 ч. алкидной смолы (II), содержащей остатки ненасыщ. жирной к-ты, напр. льняного масла с изолированными двойными связями, в присутствии инертного р-рителя — сольвент-нафты или ксилола. Вязкость 50%-ного р-ра I в ксилоле составляет 30—300 сек. (предпочтительно 200 сек.) по воронке Форда № 4 при  $20^\circ$ ; вязкость II составляет 20—200 сек. (предпочтительно 40 или 170 сек.) при тех же условиях. Пример. 496 ч. I с кислотным числом 12, в виде 50%-ного р-ра в ксилоле, и вязкостью ~40 сек. по воронке Форда № 4 получают при нагревании до

$260^\circ$  3200 ч. касторового масла, 640 ч. глицерина и 1200 ч. фталевого ангидрида. 375 ч. II с кислотным числом 12 и вязкостью ~40 сек. в тех же условиях получают при нагревании до  $250^\circ$  2470 ч. льняного масла, 835 ч. глицерина и 1625 ч. фталевого ангидрида. Реакционную смесь нагревают с обратным холодильником с 870 ч. стирола и 1600 ч. сольвент-нафты до ~ $140^\circ$  в течение 35 час. По окончании р-ции превращение стирола достигает ~90%. Получаемый р-р содержит ~49% твердых в-в, имеет вязкость 240 сек. по воронке Форда № 4 при  $20^\circ$  и хорошо сохраняется. Пленки, получаемые из этого р-ра после добавления сиккатива, высыхают в течение 15 мин., обладают хорошим блеском, высокой эластичностью, большой твердостью и прекрасной водостойкостью. Если 375 ч. II заменить таким же кол-вом I, то через 18 час. наступает желатинизация при превращении стирола, равном ~60%.

**41701 П. Флуоресцирующие композиции** (Fluorescent compositions) [Waddington, Ltd. J.]. Англ. пат. 730555, 25.05.55

Флуоресцирующие композиции содержат растворимую алкидную смолу, смешанную с основным органич. красителем, белые (или бесцветные) абсорбирующие краситель в-ва с малым коэф. преломления ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , комплексные силикаты или алюминаты) и р-ритель (кетон, простые или сложные эфиры, спирт, ароматич. углеводороды, нитропарафин или смесь их). Кол-во красителей в композиции равняется 0,05—2% от веса смолы, абсорбирующих в-в 5—50% от общего веса композиции. Растворимую алкидную смолу можно получать из многоосновных к-т (фталевой, малеиновой, янтарной, адипиновой, себадиновой) и этиленгликоля, глицерина или пентаэритрита. В состав композиции можно добавлять один (или более) органич. или неорганич. наполнитель, напр. кукурузный крахмал или воск. Композиции могут быть также окрашены красителями, вводимыми в лаки на основе этилцеллюлозы, ацетатцеллюлозы, нитроцеллюлозы, ацетобутиратцеллюлозы, поливинилацетата, поливинилбутирала, поливинилформала, поливинилдихлорида, полиметилметакрилата, циклогексанонформальдегида, шеллака, водн. р-ра мочевиноформальдегидной смолы, меламиноформальдегидной смолы, алкидной и модифицированной маслом алкидной смолы. Могут применяться пластифицированные смолы или их смеси. Смолы могут быть обработаны красителем в р-ре или эмульсии. Для увеличения светостойкости композиции могут обрабатываться малыми кол-вами солей меди или фосформолибденовольфрамовой к-той и в ее состав вводятся нефлуоресцирующие окрашенные в-ва. Для увеличения твердости алкидной смолы и облегчения размоза в алкидную смолу может добавляться этилцеллюлоза. Окрашенная порошкообразная композиция может использоваться в качестве типографской краски.

**41702 П. Фталоцианиновые лаки.** (Laques de phthalocyanines) [General Aniline et Film Corp.]. Франц. пат. 1120927, 17.07.56

Предлагается способ получения фталоцианиновых лаков, основанный на осаждении нерастворимого в воде шел-зем. резината, в присутствии пигмента фталоцианинового типа, причем осаждение осуществляется в присутствии 1-гидроксиэтилглиоксалидина, содержащего длинную углеводородную цепь в положении 2, аммонийной соли сильной к-ты, или того и другого вместе. Пример (в частях): 45 гексадекалорфталоцианина меди, в виде 184 прессованной массы (пирога), добавляют к 716 воды и размешивают смесь до получения однородной массы. Затем добавляют аммиак до pH 7,5—8, после чего вводят

4,5  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и нагревают смесь до  $95^\circ$ . Нагревают отдельно 8 канифоли, 165 воды и 1,6  $\text{NaOH}$  и этот р-р вводят в теплую массу пигмента. Смесь перемешивают 30 мин. при  $95-98^\circ$ , добавляют р-р 4,5  $\text{BaCl}_2$  и 45 воды и кипятят все в течение 30 мин., после чего добавляют холодную воду до охлаждения смеси до  $65^\circ$ . Полученный продукт отфильтровывают, промывают и сушат. Резинат гексахлорфталогидроксианилина меди, полученный этим способом, значительно превосходит продукт, полученный без  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Н. Аграненко

**41703 П. Получение деаллергированного белка для покрытий из клещевинных выжимок.** Уйбер (Production of nonallergen reacting protein coatings from allergen-containing pomaces. Weber Harry M.) [The Sherwin-Williams Co.]. Пат. США 2736663, 28.02.56

Для получения нетоксичного, совершенно деаллергированного клещевинного белкового состава, водн. суспензию токсичных, аллергенсодержащих клещевинных выжимок обрабатывают без осаждения протеина (напр.,  $\text{NaOH}$ ) в присутствии небольшого, по отношению к сухим выжимкам, кол-ва в-ва, содержащего смоляные к-ты (напр., таллового масла, в кол-ве 20—50 ч. на 100 ч. выжимок), при pH 9,5—11 и т-ре 60—80° до получения однородной суспензии и добавляют к продукту в качестве наполнителя, напр. водные дисперсии тонкоизмельченных, химически инертных, водонерастворимых каолина,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ , сульфатов и т. д., с добавлением или без добавления пигментов, напр., фталогидроксианилина меди, сажки, желтого кроша и т. п. При соответствующей модификации состав пригоден для получения красок эмульсионного типа, покрытий для картона или ткани, для типографских красок и в качестве защитных коллоидов. Б. Шемякин

**41704 П. Аппарат и метод для коагуляции и сушки печатной краски, коагулируемой с помощью влаги.** Гаррис, Каридис, Кендалл (Apparatus and method for setting and drying moisture settable ink. Harris James C., Caridis Andrew A., Kendall Burt C.) [Crown Zellerbach Corp., Heat and Control, Inc.]. Пат. США 2731732, 24.01.56

Предложен аппарат для коагуляции с помощью влаги печатной краски, нанесенной на движущуюся тканевую ленту. Краска содержит гигроскопичный р-ритель (напр., диэтиленгликоль), смолу (напр., малеиновую) и обычные пигменты для печатных красок. При поглощении диэтиленгликолем влаги он перестает растворять смолу и она выпадает из р-ра вместе с пигментами, превращаясь после сушки в твердую массу. Аппарат состоит из двух смежных камер — выделительной (ВК) и сушильной (СК), которые лента проходит на поддерживающих устройствах последовательно одну за другой. ВК имеет с противоположных сторон вход и выход для ленты; недалеко от входа над лентой и под ней через трубки, в направлении, перпендикулярном движению ленты, подается пар, вызывающий коагуляцию краски. Такие же трубки для подвода пара имеются в ВК над лентой у выхода. Сушка краски происходит в СК, где циркулирует горячий газ, подсасываемый от форсунок с помощью вентилятора. СК снабжена устройствами для циркуляции газа и равномерной подачи его к сушильной поверхности. Часть газа поступает в ВК, омывая канал над пространством, где проходит лента и подается пар, после чего газ отсасывается вытяжным вентилятором. Обогрев канала газом предупреждает конденсацию пара на стенках аппарата. Имеются устройства, регулирующие поступление газа из СК в канал ВК. М. Гольдберг

**41705 П. Способ удаления изоляционного покрытия с ограниченного участка эмалированного провода.** Спекман (Method of locally removing the insulation layer of enamelled wire. Speckman Bernardus Willebrordus) [Hartford National Bank and Trust Co.]. Пат. США 2709666, 31.05.55

Для удаления с провода синтетич. лаковой изоляции пользуются смесью ароматич. сульфокислоты со смазывающим агентом, или с водн. р-ром спирта. Для удаления покрытия и небольшого участка провода последний погружают в смесь и нагревают до  $t-ры \geq 200^\circ$ ; обугленный слой осторожно удаляют механич. путем, после чего участок провода имеет чистую некорродированную поверхность. В. Мискинянц

**41706 П. Метод перевода в нерастворимую форму покрывных составов.** Хаслам (Method for insolubilizing coating compositions. Haslam John Harris) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2732799, 31.01.56

Метод перевода в нерастворимую форму и ускорения высыхания печатной краски, нанесенной на поверхность, и получения незначительных (неотмываемых) оттисков состоит во взаимодействии в еще жидком состоянии немедленно после нанесения краски на поверхность основного входящего в состав компонента — связующего (органич. полигидроксильного соединения, напр. нитроцеллюлозы, эпоксидной смолы из бисфенола и эпихлоргидрина, или касторового масла), имеющего мол. вес  $\geq 500$ , со стехиометрич. кол-вом органич. циркониевого или титанового эфира первичного алифатич. одноатомного спирта, содержащего 1—8 атомов С, напр. изопропилдицирконатом, этил-, изопропил- или бутилтитанатом. Пример. Типографскую краску готовят вводят 0,3 ч. ламповой сажки в 10 ч. 64,4%-ного р-ра в ксилоле алкидной смолы, модифицированной касторовым маслом. Оттиски, полученные при помощи этой краски на печатной поверхности, переводят в нерастворимую форму в течение  $\sim 1$  сек. при распылении на них толуольного р-ра  $n$ -амилдицирконата. Б. Шемякин

**41707 П. Стирающиеся чернила для шариковых авторучек.** Кунц, Лапорт, Виллиг (Encre effaçable pour stylographes à bille, stylographes à bille et cartouches de recharge comportant une telle, encre. Kuntz Charlotte, Laporte André, Willig Paul), Франц. пат. 1119299, 18.06.56

Чернила состоят из жидкой невясыхающей основы, бесцветной в тонком слое, не изменяющей своих свойств в нормальных условиях, обладающей сильной смазывающей способностью по отношению к металлам и к подложке для письма (в частности, к бумаге) и пигмента, нерастворимого в этой основе и неокрашивающего бумагу, достаточно тонкоизмельченного, чтобы он мог проходить в зазор между шариком и корпусом ручки и удерживаться в поверхностных порах бумаги. Основа должна иметь такую вязкость, чтобы пигмент образовывал в ней стабильную суспензию и чтобы вязкость готовых чернил соответствовала консистенции обычных чернил. Жидкая основа представляет собой невясыхающую смолу (или смесь смол) со свойствами пластификатора; пигментом является тонкоизмельченный графит или порошок осажденного кремния. Примеры составов чернил (в вес. ч.): а) 60 метилабетиата, превращенного в невясыхающий путем гидрогенизации, и 40 графита; б) 50 тетрахлор- или пентахлордифенила и 50 графита; в) 60 стирола и 40 графита. В качестве варианта предложены стирающиеся чернила на основе виниловых полимеров и сополимеров,



предварительно пигментированных и доведенных до состояния плаsticoля или органостоля.

Н. Аграненко

См. также: Продукты пиролиза органич. соединений в покрытиях 40610. Политиоацетали 41630. Поликонденсация, обзор 42141. Химия кремнийорганических полимеров 42142. Структура мочевиновых смол 42168. Механизм разрыва полимеров 42131. Химически — активные группы 39988. Изомеризация дегидратированного касторового масла 41143. Пластикаторы и пластификация 41565. Прибор пластификаторов для полимеров 42135. Борьба с коррозией 39959. Защита подводной части судна 40010. Подготовка поверхности металла 39977. ИК-идентификация смол 41534. Очистка газов олифоварочных производств 40131

## КАУЧУК НАТУРАЛЬНЫЙ И СИНТЕТИЧЕСКИЙ. РЕЗИНА

Редактор Д. М. Сандомирский

41708. Обработка «снятого» латекса по способу Денлопа. Барнуэлл (Latex skim: the Dunlop process. Barnwell T. H.), *Planter's Bull. Rubber Res. Inst. Malaya*, 1957, № 33, 108—110 (англ.)

Снятый латекс (СЛ) после центрифугирования содержит много некаучуковых примесей, что ухудшает свойства выделенного из него каучука. Для их улучшения в 1000 л СЛ вводят 1—1,25 кг трипсина в виде 8%-ной водн. дисперсии и выдерживают 24 часа. Перемешивая смесь и продувая воздух над ее поверхностью, удаляют  $\text{NH}_3$  до содержания 0,1%. Затем СЛ коагулируют, последовательно вводя при перемешивании 0,05%  $\text{NaHSO}_3$  и 2%  $\text{HCOOH}$  (от объема СЛ). Коагулом вымачивают 4 часа в чистой воде с последующей промывкой и сушкой при  $\leq 35^\circ$ . Выход каучука 9%. И. Шмурак

41709. Применение дивинил-стирольного латекса для тонкослойной изоляции. Распенова Л. П., Тр. н.-и. ин-та кабельн. пром-сти, 1957, вып. 2, 136—145

Применение латексов (Л) позволяет получать изделия с оболочками  $\leq 0,3$  мм. Пленки из серийного Л СК-30 обладают хорошими диэлектрич. свойствами, особенно во влажной среде. Применение эмульгаторов (парафинат Na), разлагающихся при сушке и вулканизации с образованием гидрофобных в-в, сообщает пленкам из Л СК-30 и СК-50 хорошие диэлектрич. свойства и влагостойкость (после 24 час. пребывания в воде  $\text{tg} \delta = 1,1 \cdot 10^{-2}$ ). Латексные смеси для изоляции (И) содержат вулканизующую группу (цимат, S, ZnO), стабилизаторы (парафинат и казеинат  $\text{NH}_4$ ) в кол-ве 2—3 вес. ч. на 100 вес. ч. каучука и пленкообразователи (напр., фенолформальдегидная смола) в кол-ве 2—3 вес. ч. И накладывают последовательным многократным погружением проводника в латексную смесь с высушиванием и вулканизацией наложенного слоя в сушильно-вулканизационной шахте при  $t$ -ре от  $50-70^\circ$  до  $180-200^\circ$ . И из Л не уступает по физ.-мех. свойствам И из обычной резины. Электросопротивление И из Л в 20 раз превышает технич. норму. И. Шмурак

41710. Неопреновые латексы. Хартефилд (The neoprene latices. Hartsfield E. P.), *Rubber and Plast. Age*, 1957, 38, № 11, 970—973, 975—976. Discuss., 976 (англ.)

Обзор свойств и применения ряда неопреновых латексов, в частности нового весьма устойчивого латекса (тип 750), обладающего высокой прочностью сырого геля, модулями пленок, не отличающимися

от таковых для натурального латекса, и способного к вулканизации S. И. Шмурак

41711. Высококачественная сушка латексной губки. Короткова А. А., Малкина Х. Э., Пухов А. П., Фомина Л. С., *Каучук и резина*, 1957, № 9, 9—11

Для сушки латексной губки (ЛГ), имеющей форму пластины толщиной 40 мм горячим воздухом при  $60^\circ$  требуется 5—6 час. Применение токов ВЧ снижает это время до 3—6 мин. Нагрев производят в электрич. поле с частотой 10—11 Мгц. По мере сушки в ЛГ снижается  $\text{tg} \delta$ , что приводит к уменьшению тепловыделения. Поэтому скорость сушки через 2 мин. после начала процесса начинает падать, резко падая к концу 3-й мин., когда из ЛГ удалена основная часть влаги. В период постоянства скорости необходимы сравнительно низкие частоты и напряженность поля, а в период уменьшающейся скорости с целью интенсификации процесса эти величины должны быть увеличены. Поэтому камера нагрева имеет две системы электродов и ВЧ-генераторов причем один из электродов является общим для обеих систем и представляет собой пластинчатый транспортер, на который подают ЛГ после отжима. Сопротивление старению ЛГ, высушенной токами ВЧ, выше, чем при сушке горячим воздухом. Затраты на ВЧ-сушку составляют всего 0,26—0,37% от себестоимости ЛГ. И. Шмурак

41712. Влияние  $\gamma$ -излучения на растворы каучука. Финч, Дас-Гупта, Дас-Гупта (Effect of gamma radiation on rubber solutions. Finch G. I., Das Gupta Sharda, Das Gupta A. K.), *J. Scient. and Industr. Res.*, 1957, B16, № 8, B-328—B-329 (англ.)

Свежеприготовленные р-ры НК в тетрагидрофуране, бензоле или дихлорэтаноле (1%), или  $\text{CCl}_4$  (1,5, 10 и 20%) облучали суммарным потоком от Ra-источника мощностью 100 Мкюри. Цвет, поглощение в ИК-области и вязкость р-ров в первых трех р-рителях не меняются при облучении дозами до  $3,9 \cdot 10^5$  рентген, р-ры в  $\text{CCl}_4$  окрашиваются в коричневый цвет, вязкость уменьшается и выпадает темный осадок. При облучении вследствие циклизации, сопровождающейся уменьшением неупорядоченности, в ИК-спектрах исчезает полоса поглощения при 11,9—12  $\mu$  (изопентеновая группа), появляются полосы при 12,72 и 13,18  $\mu$ , характерные для циклизированного каучука, и ослабевают полосы при 6,09, 10,3 и 11  $\mu$  (двойные связи). Падение вязкости р-ров может быть следствием как циклизации, так и деструкции. По Флори (J. Amer. Chem. Soc., 1939, 61, 1518) при циклизации остается 13,5% непрореагировавших изопреновых единиц, это подтверждается наличием слабой полосы поглощения при 6,09  $\mu$  в пленках толщиной 0,065 см. И. Туторский

41713. Привитые и блок-полимеры на основе натурального каучука. Аллен, Фил (Polymères greffés et «block polymers». Allen P. W., Phil D.), *Ind. et techn.*, 1957, 12, № 40, 3, 5 (франц.)

См. также РИХим, 1958, 23413. В. К. 41714. Разложение перекиси лаурила в растворе каучука в бензоле. Адзуми (Azumi Takatugu), *Korô kagaku dzassi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec.*, 1957, 60, № 8, 1019—1020 (японск.)

Применяли бензольные р-ры СК и НК конц-ией 6,82 г/л и перекиси лаурила (I) 0,0096 моль/л. Каучуки предварительно осаждали из бензола метанолом. Р-р замораживали в трубке, воздух вытеснялся  $\text{N}_2$ . Закрытую трубку выдерживали необходимое время в термостате при  $50^\circ$ ; 2 мл пробы растворяли в 10 мл лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ; добавляли 1 мл насыщ. р-ра

KJ, 10 мин. нагревали на водяной бане. После прибавления 20 мл дистил. воды и остывания 5 мин. титровали 0,01 н. р-ром  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . По такой же методике изучали разложение I в присутствии диметиланилина (II), а также при действии воздуха в открытой трубке. Константа р-ции разложения I под действием II, рассчитанная по ур-нию 1-го порядка, выше в присутствии НК и еще выше в случае СК, чем при действии одного II. Это объясняется, по-видимому, действием примеси азотсодержащих в-в. Присутствие каучука на разложение I (без II) почти не влияет. Более медленное разложение I при действии воздуха объясняется образованием молекулами каучука в этом случае перекисных соединений.

Ю. Ермаков

41715. Синтетические каучуки и производные каучуков. Хауленд, Браун (Synthetic rubber and rubber derivatives. Howland L. H., Brown R. W.), Mod. Plast. Encycl. issue, 1955, 33, № 1A, 204—208 (англ.)

Краткий обзор. Библ. 9 назв.

Л. Песин

41716. Автоматизация в промышленности синтетического каучука. Елшин Н. Н., Каучук и резина, 1957, № 7, 8—11

Обзорная статья.

Б. К.

41717. Об общих физических свойствах синтетических каучуков. Синдо, Абэ, Нихон гому кёкай-си, J. Soc. Rubber Ind., 1955, 28, № 11, 731—735 (японск.)

Обзорная статья. Библ. 24 назв.

Ю. Ермаков

41718. Шины из синтетического полиизопренового каучука (СКИ). Буйко Г. Н., Шварц А. Г., Туманова А. И., Каучук и резина, 1957, № 5, 1—11

На основе нового синтетич. полиизопренового каучука (СКИ) разработана рецептура каркасных, брекерных и протекторных резин. Испытания этих резин в лабор. условиях и в готовых изделиях показали перспективность использования каучука СКИ шинной пром-стью. Шинные резины на основе этого каучука отличаются малыми потерями на гистерезис, низким теплообразованием и высокими эластич. свойствами, приближаясь по этим показателям к резинам из НК. По прочностным характеристикам вулканизатов и особенно по сопротивлению раздиру и истиранию и теплостойкости протекторных резин новый каучук СКИ уступает НК.

Б. Каменский

41719. Новейшие достижения в приготовлении смесей бутилкаучука. Мацубара, Раба дайдзэсудо, Rubber Digest, 1957, 9, № 7, 70—85 (японск.)

Обзорная статья.

Ю. Ермаков

41720. Теплостойкая электроизоляция обмоток малогабаритных силовых трансформаторов из силиконовых полимеров. Парр (Silicon polymers as high-temperature insulation for miniature power transformers. Parr F. T.), S. P. E. Journal, 1957, 13, № 8, 19—22 (англ.)

Для изоляции обмоток силовых и малогабаритных трансформаторов, работающих  $\geq 500$  час. при  $t$ -ре  $\leq 200$ — $275^\circ$  (напр., на скоростных самолетах), применяют термореактивную силиконовую смолу. Вязкость смолы при  $t$ -ре  $\sim 20^\circ$  равна 380 спуаз, она может применяться для пропитки обмоток без р-рителя. Эта смола обладает высокими диэлектрич. свойствами и теплостойкостью и сохраняется в присутствии катализатора структурирования — перекиси трет-дибутила — без изменения в течение года, при  $t$ -ре  $\sim 20^\circ$ . В произ-ве таких трансформаторов применяют также смесь силиконовых каучуков низкой и высокой вязкости, в которую введен неорганич. наполнитель и вулканизующий агент, лак на основе метилфенилзамещенного полисилоксана и нормальный тетрабутилтитанат. Описана технология нанесе-

ния изоляции и вулканизации каучука. При испытаниях таких трансформаторов в течение 1000 час. при  $250^\circ$  пробои изоляции обмоток не имели места.

Ю. Дубинкер

41721. Витон А — новый фторсодержащий каучук. Парр, Стивенсон (Viton A — a new fluorine-containing rubber. Rugg J. S., Stevenson A. C.), Rubber Age, 1957, 82, № 1, 102—104 (англ.)

Витон А представляет собой линейный сополимер фтористого винилидена с гексафторпропиленом и содержит  $\sim 65\%$  F. В резиновых смесях из витоно А в качестве вулканизующих агентов применяют соединения аминного или перекисного типа, в качестве наполнителей — газовую сажу или  $\text{SiO}_2$ . Активаторами в опытной рецепте являются  $\text{ZnO}$  и двуосновный фосфит  $\text{Pb}$ . Резины с вулканизующими агентами аминного типа характеризуются следующими физ.-мех. свойствами при  $25^\circ$ : модуль (100%) 21 кг/см<sup>2</sup>, сопротивление разрыву 167 кг/см<sup>2</sup>, относительное удлинение 350%, твердость 66, эластичность 43%. С повышением  $t$ -ры испытания до  $150^\circ$  наблюдается значительное снижение сопротивления разрыву и относительного удлинения, однако сопротивление сжатию и остаточное сжатие остаются высокими. Т-ра хрупкости для образцов толщиной 1,8, 0,6 и 0,25 мм соответственно равна —44, —51 и —67°. Добавлением пластификатора (напр., трикрезилфосфата)  $t$ -ру хрупкости можно снизить до —60°. Резины из витоно А обладают хорошими электроизоляционными свойствами, высоким сопротивлением хим. воздействиям при повышенных  $t$ -рах, стойкостью к действию  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$  и атмосферным воздействиям. Приведены исследования по радиационной вулканизации смесей из Витоно А. Наилучшие результаты получены при дозе облучения  $1 \times 10^7$  Ф.Э.Р. с последующим термостатированием вулканизата 24 часа при  $204^\circ$ .

Л. Золотаревская

41722. О результатах некоторых экспериментов над мягким вулканизатом натурального каучука. Условные и действительные временные сопротивления мягкого вулканизата натурального каучука в зависимости от скорости деформации и температуры. Петросян Г. С., Сб. научн. тр. Ереванск. политехн. ин-та, 1957, № 14, 43—46

Получены кривые деформация — напряжение для мягкого вулканизата НК при скоростях деформации 68—550 мм/мин, при  $t$ -рах  $0^\circ$ — $100^\circ$  и после различных сроков естественного старения. Величина условного напряжения при разрыве падает с увеличением  $t$ -ры испытания и уменьшением скорости деформации. Относительное удлинение при этом повышается. Действительное напряжение при разрыве почти не зависит от скорости деформации и  $t$ -ры. Вулканизаты СК значительно более чувствительны к повышенной  $t$ -ры.

Б. Каменский

41723. О повторной нагрузке-разгрузке образцов мягкого вулканизата натурального каучука. Петросян Г. С., Сб. научн. тр. Ереванск. политехн. ин-та, 1957, № 14, 49—51

Получены диаграммы деформация — напряжение для мягкого вулканизата НК при повторных циклах нагрузки-разгрузки, при  $t$ -рах  $0$ — $100^\circ$  и при скоростях деформации 1; 68; 138 и 275 мм/мин. Из этих данных определены величины уд. потенциальной энергии деформации ( $\mathcal{E}$ ) и коэф. полезной упругости при разных скоростях деформации и  $t$ -рах. Величина  $\mathcal{E}$  при разрыве в исследованном интервале не зависит от скорости деформации и  $t$ -ры. При повторных циклах деформации  $\mathcal{E}$  уменьшается с увеличением числа циклов. Коэф. полезной упругости уменьшается с увеличением  $t$ -ры и возрастает с повышением скорости деформации.

Б. Каменский



41724. Механические свойства резиновых смесей и некоторые особенности их течения в щелевых каналах. Нусинов М. Д., Павлов В. П., Позин А. А., Эпштейн В. Г., Кухтенкова Т. И., Каучук и резина, 1957, № 8, 24—27

Реологич. характеристики резиновой смеси из СКБ-60 определяли на ротационном эластовискозиметре Павлова при изменении градиента скорости  $\gamma$   $10^{-3}$ — $10^{-2}$  сек $^{-1}$  при 70°. Кривые зависимости напряжения сдвига  $\tau$  от времени деформации  $t$  при различных постоянных значениях  $\gamma$  имеют максимум, когда  $\gamma \geq 2,5 \cdot 10^{-2}$  сек $^{-1}$ , что свидетельствует о высокой тиксотронии материала. При установившемся режиме течения связь между  $\tau$  и  $\gamma$  удовлетворительно описывается степенной функцией. Различные смазки, нанесенные на поверхность рифленых стенок кольцевой щели модельной прессформы, существенно повышают величину условного показателя текучести, оценивающего скорость течения смеси.

Р. Торнер

41725. Вибро- и звукоизолирующее действие виброизоляционной резины. Хирано, Нихон гому кёкай-си, J. Soc. Rubber Ind., 1956, 29, № 1, 16—24 (японск.)

Обзорная статья. Характеристика и способы выражения вибро- и звукоизоляционных свойств, способы их измерения, примеры применения соответствующих резин, механизм звукоизоляции. Библ. 8 назв.

Ю. Ермаков

41726. Механические свойства резин для амортизаторов. Сэкигути, Кобунси, 1957, 6, № 65, 392—395 (японск.)

Обзорная статья. Библ. 8 назв.

Ю. Ермаков

41727. Из опыта работы заводской установки по рекуперации бензина. Пржебыльский М. И., Пальцевич З. А., Неймарк И. Е., Каучук и резина, 1957, № 5, 32—34

Описаны недостатки в работе рекуперационной установки и пути их устранения.

Б. Каменский

41728. Синтетические каучуки как сырье для современных обувных клеев. Колинский (Syntetické kaučuky jako výborná surovina pro přípravu moderních obuvnických adheziv. Kolinsky Alfred), Kožařství, 1957, 7, № 1, 14—16 (чешск.)

Обзор СК, применяемых в Чехословакии. З. Бобырь

41729. Обработка каучука и свойства резиновых смесей. Иноуэ, Дзайрё сикэн, J. Japan Soc. Test. Mater., 1956, 5, № 29, 103—109 (японск.)

Обзорная статья. Влияние условий обработки каучука и вводимых ингредиентов на свойства резиновых смесей и вулканизатов. Библ. 27 назв.

Ю. Ермаков

41730. Классификация газовой печной сажи. Вирбьянц Р. А., Каучук и резина, 1957, № 8, 18—21

Предложена классификация газовой печной сажи по условной уд. поверхности и масляному числу. Первый показатель определяется по оптич. плотности суспензии сажи в воде и характеризует ее усиливающие свойства, второй определяет технологич. свойства — жесткость резиновых смесей, скорость вулканизации, возможность образования пузырей и модуль вулканизатов. Значения этих показателей тесно связаны с режимом печей и могут изменяться в широких пределах путем регулирования их работы. Предлагается выпускать 5 подтипов газовой печной сажи, с условными обозначениями: ПГ-15-05, ПГ-33-06, ПГ-33-07, ПГ-40-06 и ПГ-60-08. Буквы указывают тип сажи, числа, соответственно — условную уд. поверхность в м $^2$ /г и масляное число в мл/г.

Ю. Дубинкер

41731. Механизм хемосорбции при усилении каучука. Гартен, Сатерленд (Nature of chemisorptive mechanisms in rubber reinforcement. Garten

V. A., Sutherland G. K.), Rubber Chem. and Technol., 1957, 30, № 2, 596—609 (англ.)

Различные наполнители подвергали действию свободных радикалов. Р-ция разложения 0,02 М р-ра  $K_2S_2O_8$  при 80° в присутствии 200 м $^2$  различных наполнителей отклоняется от хода р-ции первого порядка. Ускоряющее действие саж (С) на указанную р-цию уменьшается в ряду: печная-канальная-белая. После взаимодействия С становятся гидрофильными и изменяется их способность к диспергированию: печная С с НАФ способна, канальная ЕРС не способна образовывать устойчивую водн. суспензию. Печные С более активны, чем канальные, взаимодействуют с семихлоридной формой бензида, полученной в результате окисления  $KMnO_4$ . Между размером частиц С и числом активных центров на единицу поверхности не существует прямой зависимости. Число основных центров на 100 А $^2$  поверхности для разных наполнителей равно: силикат Са 0,1—0,02; белая С (тип G) 0,02—0,03, (тип А) 0,08—0,09; канальная С НРС 0,9; ЕРС 1,2; печная С НАФ 2,3; слюда 3,1. В результате р-ции со стearатными свободными радикалами, получающимися по р-ции Кольбе, С становятся гидрофобными. При полимеризации стирола, содержащего перекиси, при 30 или 70° в присутствии С НАФ образуется полистирольно-сажжевый гель, содержащий соответственно 44,6 или 34,6% стирола. На основании статистич. теории эластичности получено выражение для напряжения ( $\tau$ ) наполненных резин:  $\tau/\phi(\alpha) = kT(3v_2/r - v_1/m + v_1/V)$ , где:  $\phi(\alpha) = \alpha - 1/\alpha^2$ ,  $\alpha$  — степень растяжения,  $v_2$  — объемная доля наполнителя,  $\sigma$  — число активных мест на единицу поверхности наполнителя,  $r$  — радиус частицы,  $v_1$  — объемная доля каучука,  $m$  — масса цепи каучука,  $q$  — его плотность,  $v_1$  — число цепей, возникающих в результате вулканизации,  $V$  — общий объем системы. Ур-ние удовлетворительно подтверждается опытом: между модулем (300%) и  $\sigma/r$  при постоянных объемном наполнении С и условиях вулканизации наблюдается линейная зависимость.

И. Тугорский

41732. Ускорение усадки резиновой смеси. Пущкин П. С., Яковлев В. М., Легкая пром-сть, 1957, № 3, 23—26

На лабор. образцах показана возможность сокращения продолжительности усадки сырых смесей для микропористых и многослойных подошв после каландрования или шприцевания в 24 час. до 10—14 мин. путем двукратного чередования охлаждения в течение 1,5—2,0 мин. водой с т-рой 4—5° и обогрева в течение 2,5—3,5 мин. водой с т-рой 70°. Даны рекомендации по технологич. оформлению такого процесса.

Б. Каменский

41733. Вулканизованные масла. II. Приготовление фактивов и сульфолоаков. Руис-Крус, Фьестас-Рос-де-Урсиннос (Aceites vulcanizados. II. Preparación de factives y sulfobarnices. Ruiz Cruz J., Fiestas Ros de Ursinos J. A.), Grasas y aceites, 1955, 6, № 1, 41—46 (исп.)

Обзор. Библ. 49 назв. Часть I см. РЖХим, 1956, 33907.

Д. С.

41734. Изменения в технологических и физических свойствах масляных каучуков с увеличением содержания масла. Тафт, Лаббе, Лондри (Variations in processing and physical properties of oil masterbatches with increasing oil content. Taft W. K., Labbe B. G., Landrie R. W.), Industr. and Engng Chem., 1955, 47, № 11, 2401—2408 (англ.)

Проводили эмульсионную сополимеризацию при 5° до 60% конверсии по железно-пирофосфатному рецепту и совместную коагуляцию латекса и эмульсии масла циркулоль-2ХН. Вязкость по Муни масляных каучуков (МК) составляла 40, 60 и 80. Исследовали

физ.-мех. и технологич. свойства сырых смесей и вулканизатов. С ростом содержания масла усадка сырых смесей уменьшается незначительно, вязкость по Муни для МК с содержанием геля  $\leq 10\%$  линейно уменьшается, затрата энергии и т-ра смеси при смешении в закрытом смесителе падают, улучшается шприцевость, требуется больше сажи (С), чтобы обеспечить эквивалентные технологич. свойства; твердость, сопротивление разрыву, модули, гистерезис, уменьшаются относительно и остаточное удлинение, упругий отскок вулканизатов с любым типом и кол-вом С, и время достижения оптимума вулканизации возрастают, сопротивление многократному изгибу заметно меняется. Растут модули и падает относительное удлинение со всеми типами С при увеличении содержания С в протекторной смеси от 40 до 60% и в каркасной смеси от 30 до 40%. Упругий отскок уменьшается с ростом содержания С, остаточные деформации и теплообразование увеличиваются. Для получения МК с вязкостью по Муни 40 требуется много масла, что обуславливает низкие степени вулканизации. Большое увеличение содержания S (до 5 ч.) вызывает падение сопротивления разрыву, увеличение дозировки ускорителя на этом свойстве не отражается (в оптимуме).

**41735. Структурные характеристики серных связей в вулканизатах натурального каучука.** Бейтман, Глейзбрук, Мур, Савилл (Structural characteristics of the sulfur linkage in natural rubber vulcanizates. Bateman L. C., Glazebrook R. W., Moore C. G., Saville R. W.), Rubber Chem. and Technol., 1957, 30, № 2, 397—405 (англ.)

В продуктах р-ции 2,6-диметилокта-2,6-диена (I) с S при 140° спектроскопически и химически идентифицированы следующие циклич. сульфиды:  $(CH_3)_2(S)-CH_2CH_2CH_2CH_2C(CH_3)_2C_2H_5$  (II),  $(CH_3)_2CH(S)CHCH_2CH_2C(CH_3)_2C_2H_5$  (III),  $CH_3C(CH_2)(S)CHCH_2CH_2C(CH_3)_2C_2H_5$  (IV),  $(CH_3)_2C(S)CHCH_2CH_2C(CH_3)_2C_2H_5$  (V),  $(S)CH_2CH_2CH_2C(CH_3)=CCH_3$  (VI). Через 5 час. в составе про-

дуктов р-ции находится 50% IV, 25% V и незначительное кол-во III. Показано наличие соединения с сопряженной системой связей, имеющего группу  $C=C-S=C-S$  или  $C=C-C(S)-C=S$ . Через 50 час. продукты р-ции состоят из 60% II, 4% III и IV и 31% V. IV образуется путем атаки  $S_8$  неметилированного конца двойной связи с последующей циклизацией меркапто-соединения:  $HCH_2C(CH_3)=CHCH_2CH_2C(CH_3)=CHCH_3 + S_8 \rightarrow [CH_2=C(CH_3)-CH(S_8SH)CH_2CH_2C(CH_3)=CHCH_3]$

$\xrightarrow{-S_8} IV$ . V возникает в результате изомеризации IV под каталитич. действием S и нагревания. II и III могут возникнуть путем ионного присоединения  $H_2S$  к I или путем обмена между  $H_2S$  и ди- или полисульфидами с последующей циклизацией третичного тиола. S реагирует также межмолекулярно с образованием полисульфидов, содержащих циклич. структуры III и V. При восстановлении продуктов р-ции (5 час.) с эмпирич. ф-лой  $R-S_6-R^1$  образуется  $H_2S$  и тиолы, циклизация которых приводит к II, что указывает на высокую степень сульфидности связей и наличие связи  $C-S$  у третичного атома C. При восстановлении продуктов р-ции (50 час.) с эмпирич. ф-лой  $R-S_3-R^1$   $H_2S$  не образуется, что указывает на наличие лишь моно- и дисульфидных связей. В присутствии диэтиламина S присоединяется к I в основном межмолекулярно с образованием полностью насыщ. моно- или дисульфида (РЖХим, 1955, 55019; 55020, 55021). Р-ция S и диэтиламина с циклогексеном, 1-метилциклогексеном, 2-метилпентеном-2 идет по механизму

ионного присоединения сернистого диэтиламина к олефину с образованием тиола, реагирующего внутримолекулярно. Обсуждаются различия в составе продуктов р-ции олефинов с S в присутствии аминов или  $ZnO$  и дитиокарбамата Zn, а также при вулканизации по Пичи (РЖХим, 1956, 71653).

**41736. Влияние меркаптобензотиазола на структурные изменения каучука при окислении, нагревании и пластикации.** Догадкин Б., Добромисло-ва А., Саножкова Л., Титорский И., Колл. ж., 1957, 19, № 4, 421—429 (рез. англ.)

2-меркаптобензотиазол (I) увеличивает скорость присоединения  $O_2$  к НК при 100° и интенсивность окислительной деструкции. Механизм действия I заключается во взаимодействии I с  $O_2$  с образованием радикалов RS и  $HO_2$ , с последующим развитием окислительной цепи. При нагревании 2%-ных р-ров НК в бензоле, в атмосфере  $N_2$  при 100° необратимых изменений каучука как в присутствии, так и в отсутствие I, не наблюдается. Скорость пластикации НК в закрытом смесителе (при 100—150°, в присутствии I) повышается как в атмосфере  $N_2$ , так и на воздухе, что объясняется участием I в термоокислительных и в механич. процессах деструкции. При пластикации на микровальцах при 30° наблюдается присоединение I к каучуку, более интенсивное на воздухе, чем в атмосфере  $N_2$ . I присоединяется также при пластикации полиизобутилена. Низкомолекулярные фракции НК, пластицированного с 1 вес. ч. I, содержат большее кол-во присоединенного I, чем высокомолекулярные, что указывает на взаимодействие I со свободными радикалами, образующимися при механич. разрыве цепей каучука. Кол-во присоединенного I возрастает с увеличением содержания структуры 1—4 в ряду: СКБ-СКБМ-НК.

**41737. Влияние условий смешения и вулканизации на содержание ускорителей в неплавленых и неплавленных резиновых смесях.** Степанова В. Б., Чебышева Г. М. Тр. н.-и. ин-та резин, пром-сти, 1957, сб. 4, 98—104

При смешении и вулканизации неплавленных и неплавленных ламповой или печной сажами смесей из СКБ-35, альтакса, каптакса, дифенилгуанидин, тиурам расходуются за счет адсорбции сажами и хим. превращений при вулканизации. Ламповая сажка адсорбирует 20—25%, газовая — 50—60% ускорителя. В смесях с тиурамом колориметрич. методом показаны расход тиурама и образование диметилдитиокарбамата Zn при вулканизации. В неплавленных смесях дитиокарбамата образуется больше, чем в неплавленных, вследствие адсорбции ускорителя сажами. В неплавленных вулканизатах содержание ускорителей меньше, чем в сырых смесях, вследствие расхода ускорителей при вулканизации. Большая часть дифенилгуанидина и тиурама расходуются при смешении, а не при вулканизации.

**41738. О некоторых путях увеличения сьемки формовых изделий с вулканизационных прессов.** Горелик Б. М., Ратнер А. В., Каучук и резина, 1957, № 1, 36—42

Анализ производительности различных способов обслуживания вулканизационных прессов показал, что работа с подменным комплектом пресс-форм при одностороннем и двустороннем обслуживании позволяет значительно лучше использовать оборудование и увеличить сьем продукции с единицы площади. Б. Каменский

**41739. Рациональная схема пароснабжения предприятий резиновой промышленности.** Метрик Б. А., Макеев П. В., Дубровский И. Я., Пром. энергетика, 1957, № 9, 15—17

Применяемая в настоящее время схема пароснабжения технологич. оборудования, потребляющего пар



различных параметров от центральной магистрали через систему редукторов или регуляторов давления, связана со значительными потерями тепла. Более рационального использования тепла на 3-дах резиновой пром-сти можно добиться применением ступенчатой (последовательной) схемы пароснабжения, согласно которой пар повышенных параметров подается на вулканизационное, а оттуда — на остальное технологич. оборудование.

**41740.** Дальнейшие пути совершенствования способа непрерывной вулканизации. Саакян А. Е., Кабельн. техника, 1957, № 1-2, 3—5

Итоги технич. совещания по вопросам непрерывной вулканизации резиновой изоляции и шланговых оболочек.

**41741.** К вопросу об ускоренных методах определения гарантийных сроков службы резиновых уплотнительных манжет V-образного профиля. Кирштейн Н. И., Цыбук Б. С., Тр. и-и. ин-та резин. пром-сти, 1957, сб. 4, 55—70

Изучение изменения различных свойств V-образных уплотнительных манжет при старении показало, что лишь расход антиоксиданта (I) при старении в ненапряженном состоянии и увеличение остаточной деформации в напряженном коррелируют с сохранением работоспособности. Для установления гарантийных сроков хранения деталей в ненапряженном состоянии производят их старение при 70° и 90°, для определения «критического» содержания I, т. е. того кол-ва его, которое остается в деталях в момент выхода из строя. Затем производят старение манжет при заданной т-ре и строят кинетич. кривые расхода I. Эти кривые экстраполируют до «критического» содержания I и получают гарантийный срок хранения при той же т-ре, выраженный в сутках. Ускоренное определение гарантийного срока хранения манжет в напряженном состоянии производится по «критической» остаточной деформации, т. е. той, которая имеет место при выходе их из строя. Ее определяют во время выдержки манжет на имитаторах или в улазах при 70° и 90°, путем повторного измерения наружного и внутреннего диаметров, с помощью измерительного микроскопа УИМ-21. Старение манжет производят при заданных т-рах и строят кинетич. кривые накопления остаточной деформации, пока скорость этого процесса не станет постоянной (при 50° старение продолжается 4—6 месяцев, при 20° — 6—8 месяцев). Кривые экстраполируют до «критической» остаточной деформации и получают гарантийный срок хранения в сутках. Ю. Дубяккер

**41742.** Химические реакции антиоксидантов. Шнейдер (Chemical reactions of antioxidants used in vulcanized rubber. Schneider P.), Rubber Chem. and Technol., 1957, 30, № 2, 681—688 (англ.)

Рассматривается строение продуктов окисления различных замещ. фенолов и ароматич. аминов. Предполагается, что продукты окисления хуже растворимы в каучуке, чем сами антиоксиданты. С поверхности резин, содержащих 1 ч. фенил-1- или 2-нафтиламина (I) и 0,15 ч. тиурама, после естественного старения в течение 8 месяцев механически удаляли темно-коричневый порошок. После растворения в хлористом этилене, фильтрования и выпаривания в вакууме порошок содержал 14% I (по УФ-спектрам), имел т. пл. 76—122° (выход 8 г на м<sup>2</sup> резины). В продуктах окисления I или дифениламина путем хроматографии на бумаге (проявитель — диазотированная 1-аминонафталинтрисульфоновая к-та) выделены соответственно N,N'-дифенил-N-2-нафтил-1,2-нафтилендиамин или N,N'-дифенилбензидин. Хроматографич. данные указывают на идентичность продуктов окисления антиоксидантов KMnO<sub>4</sub> и извлеченных из вулканизатов.

И. Тугорский

**41743.** Техника шинного производства и ее совершенствование. Салтыков А. В. Механизм. трудоемких и тяж. работ, 1957, № 6, 10—14

Описана установка для автоматич. развески и подачи ингредиентов в резиносмеситель, схема механизации работы на вальцах и питания каландров и червячных прессов, пути дальнейшей механизации сборки автопокрышек и раскрой ткани, а также наиболее современное оборудование для вулканизации автопокрышек — прессы-форматоры.

**41744.** Изготовление протекторов автопокрышек методом прямого потока. Эпштейн В. Г., Поляк М. А., Канатьев Б. А., Каучук и резина, 1957, № 1, 31—35

Применение прямого потока при изготовлении протекторов позволяет значительно упростить технологич. процесс и сократить его продолжительность за счет отказа от ряда операций, облегчает механизацию транспортировки и повышает производительность труда. Необходимыми условиями успешного внедрения прямого потока являются: сохранение качеств показателей резин при исключении технологич. вылежки смесей и создание метода быстрого (1,5—3 мин.) контроля смесей. Производственное опробование показало, что вулканизаты смесей, выпущенных методом прямого потока, несмотря на исключение технологич. вылежки, не отличаются по физ.-мех. показателям от вулканизатов смесей, выпущенных обычным методом. Разработанный метод ускоренного анализа смесей состоит в определении пористости, твердости по Шору и кольцевого модуля стандартных образцов, вулканизованных 1—2 мин. в электропрессе при 180—210°.

**41745.** Исследование возможности интенсификации процесса вулканизации автомобильных камер. Поляк М. А., Бибилова А. А., Гуревич М. И., Каучук и резина, 1957, № 5, 30—32

Двухсторонний обогрев автокамер при вулканизации, осуществляемый путем подачи в полость камер насыщенного водяного пара взамен воздуха, позволяет сократить продолжительность вулканизации.

**41746.** О резиновых изделиях для транспорта. Мацудайра, Дзайрё сикэн, J. Japan Soc. Test. Mater., 1956, 5, № 29, 110—116 (японск.)

Популярная статья. Ю. Ермаков  
**41747.** Об эластичных материалах, применяемых в печатных машинах. Кадзи, Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber Ind., 1955, 28, № 10, 627—634 (японск.)

Описаны требования к резинам и резиновые изделия для различных видов печатных машин. Ю. Ермаков  
**41748.** Губка из синтетического каучука. Ориока, Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber Ind., 1955, 28, № 10, 663—667 (японск.)

Обзорная статья. Библ. 16 назв. Ю. Ермаков  
**41749.** Инфракрасный спектроскопический анализ эластомеров. Дейвисон, Бейтс (Infrared spectroscopic analysis of elastomers. Davison W. H. T., Bates G. R.), Rubber Chem. and Technol., 1957, 30, № 22, 771—786 (англ.)

Инфракрасная абсорбционная спектроскопия наиболее применима для анализа эластомеров и других полимеров, встречающихся в резиновой пром-сти. Приведены теоретич. основы спектра полимеров. Аддитивность абсорбции является основой колич. анализа. Описана техника подготовки образцов для спектроскопич. исследования и методы измерений сырых и вулканизованных материалов. Спектры большинства гомополимеров, сополимеров и их смесей определяли в полосе линий 650—3600 см<sup>-1</sup>. Исследовали полидиены, поливинилы и изопропениловые соединения (в том

числе, поликетоны и акрилаты), полиэфир, полиуретаны, модифицированные полиэтилены и силиконы. Дана сводка абсорбционных характеристик полимеров.

Б. Шемякин

**41750. Анализ ускорителей и антиоксидантов. Паркер** (Analysis of accelerators and antioxidants. Parker C. A.), J. Roy. Inst. Chem., 1957, 81, Oct., 674—679 (англ.)

Непосредственный спектрофотометрич. анализ экстракта затруднен, так как спектры ускорителей и противостарителей маскируются наличием других ингредиентов (напр., сосновой смолы). Поэтому экстракт предварительно хроматографируют на силикагеле. Применением бинарных р-телей соответствующего состава можно подобрать оптимальные условия разделения компонентов. Приведен ряд адсорбции различных ускорителей и антиоксидантов на силикагеле с применением бинарных проявителей бензол-петр. эфир, серный эфир-петр. эфир, этилацетат-бензол, этилацетат-CCl<sub>4</sub> различного состава. Некоторые антиоксиданты флуоресцируют при облучении УФ-светом и могут быть колич. определены по спектрам флуоресценции. Дитиокарбаматы могут быть разделены хроматографированием их комплексов с Cu (РЖХим, 1955, 14314). Хорошо определяются гуанидины, тиазолы и амины, в экстрактах резин с каптаксом или альтаксом определяются оба ускорителя. В экстрактах резин с тиурамами последние не присутствуют, а определяются дитиокарбаматы.

И. Туторский

**41751. Методы и приборы для испытания резины и пластмасс. Беннетт** (Rubber and plastics testing methods and equipment. Bennett F. N. B.), Rubber J., 1957, 133, № 10, 300—303, № 11, 346—348, № 12, 380—382 (англ.)

Подробное описание современных методов определения твердости и микротвердости резины, пластмасс и защитных покрытий; испытания на растяжение (при нагрузках от долей г до несколько т) на машинах с электронными силоизмерительными устройствами и фотоэлектрич. измерителями расстояния между метками на образце.

Ю. Дубинкер

**41752. Особенности материалов для резиновых изделий и методы их испытания в зависимости от свойств изделий. Томику, Мацусита, Дзайрё сикэн**, J. Japan Soc. Test. Mater., 1956, 5, № 29, 68—74 (японск.)

Обзор методов определения степени пластикация и эластич. свойств, испытания на растяжение, сжатие, изгиб, истирание, старение, твердость, адгезию, масла и химстойкость. Библ. 19 назв.

Ю. Ермаков

**41753. Прибор для измерения пластичности и релаксации напряжения вязко-эластических материалов. Вебер** (Ein Gerät zur Messung der Plastizität und der Spannungsrelaxation von viskoelastischem Material. Weber K.), Plaste und Kautschuk, 1957, 4, № 1, 22—28 (нем.)

Прибор представляет собой плоско-параллельный пластометр, предназначенный для проведения экспериментов при двух режимах деформации (Д): режиме постоянной скорости  $\dot{D}$  1 см/сек (при этом  $\dot{D}$  производится до заданного значения относительной Д) и режиме постоянной Д. В первом случае определяют зависимость между величиной Д и действующим на образец усилием. Во втором — исследуют релаксацию усилия во времени. Величина силы, действующей на образец, измеряется емкостным датчиком и определяется по отклонению шлейфа на экране катодного осциллографа, на котором нанесена тарировочная характеристика датчика. Точность измерения усилия  $\pm 0,05$ — $0,02$  кг. Релаксационная характеристика из

смесей НК и СК удовлетворительно описывается уравнением  $(S_0 - S)/(S - S_\infty) = at^n S_0$  — максим. усилие, возникающее в образце в момент окончания Д;  $S$  — усилие, действующее на образец в момент времени  $t$ ,  $S_\infty$  — предельное значение усилия,  $a$  и  $n$  — константы материала, в большинстве случаев  $n = 0,5$ . Мерой пластич. свойств материала служит величина  $S_0$ . Прибор более чувствителен к особенностям мол. структуры полимера, чем пластометр Дефо. Он позволяет проводить испытания со сравнительно высокой и всегда постоянной скоростью Д.

Р. Торнер

**41754 П. Форма для изготовления пластин из латексной губки. Хамадзак** [Буридайсунтотай кабусики кайся]. Японск. пат. 892, 11.02.56

Форма (Ф) имеет одну или две подвижные стенки (ПС), с одной стороны прикрепленные на шарнирах к дну Ф. Для направления движения ПС неподвижные боковые стенки Ф имеют вид сегментов, наглухо скрепленных с дном; для удержания ПС в крайнем положении они по краям имеют выступы. Перед заполнением ПС раздвигают, Ф наполняют пеной, затем ПС сдвигают и закрепляют с помощью накидных плавок. После вулканизации получают пластины нужной толщины с равномерным распределением пор и хорошей поверхностью.

Ю. Ермаков

**41755 П. Способ изготовления губчатых эластомерных изделий. Талалай, Талалай, Бэш** (Method of producing a cellular elastomeric article. Talalay Leon, Talalay Joseph O., Bush Thomas F.) [The B. F. Goodrich Co.]. Пат. США 2758980, 14.08.56

Латекс (Л) вспенивают газом с теплопроводностью  $\geq 0,045$  ккал/м·час·град при 0°, напр. Н<sub>2</sub> или He, замораживают пену и коагулируют ее. Н<sub>2</sub> выделяется при разложении водой борогидрида металла, напр. Na, K, Li, Al или Be, который вводят в Л в виде холодного водн. р-ра с pH  $\geq 10$ . Для разложения NaBH<sub>4</sub> pH Л понижают до 8—8,5, вводя, напр. Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> в кол-ве, не вызывающем желатинирования.

И Шмурак

**41756 П. Способ приготовления устойчивой латексной смеси для пропитки или покрытия изделий. Исихара, Нагано** [Сэкисуикагаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 891, 11.02.56

В частично окисленный латекс вводят устойчивые дисперсии S, наполнителей и смеси ускорителя, антиоксиданта и пластификатора. В качестве поверхностноактивного в-ва (ПВ) применяют соединения типа  $\text{XO}_2\text{SOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})(\text{CH}_2)_n\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{X}$  или  $\text{XO}_2\text{SOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ , где X — Na, K или NH<sub>4</sub>. Пример. 60%-ный латекс в аммиачной среде окисляют обработкой 0,5—2% соли надсерной к-ты или 40-ной H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 15—60 мин. при 40—80°. Колл. S растворяют в 3 ч. смеси CS<sub>2</sub> (4—8 ч.) и ацетона (2—4 ч.), добавляют 0,2—7% (от S) вышеуказанного ПВ, 4% эмульгатора (Na-соль сульфированного цетилового спирта), 15%-ный цел. р-р казеина в том же кол-ве, что и S. Смесь, содержащую 30—50% воды, размешивают, получают р-р 1. Ускоритель вулканизации, антиоксидант, пластификатор, растворяют в 3 ч. бензола или толуола, добавляют 0,1—2% ПВ (от ингредиентов), 5—40% эмульгатора (нефтяное масло), 15% р-ра казеина; смесь, содержащую 30—50% воды, встряхивают (р-р 2). Смесь требуемого неорганич. наполнителя, 2—8% (от наполнителя) ПВ, 2—20% нефтяного масла, 15% р-ра казеина и воды до содержания ее в р-ре 15—30%, нагревают 20—60 мин. и встряхивают (р-р 3). Полученные р-ры добавляют к латексу так, чтобы от каучука кол-во S составляло 1—5%, ускорителя 0,5—1%, пластификатора 1—2%, ZnO или MgO 5—20%.

Ю. Ермаков



**41757 П.** Консервная паста, содержащая как растворимый, так и нерастворимый в углеводородах каучук. Бирман, Миц (Gasket composition, including both hydrocarbon soluble and insoluble rubbers. Bierman Clarence R., Mietz Raymond E.) [American Can Co.]. Пат. США 2767152, 16.10.56

Растворимый в парафиновых углеводородах каучук (GR-S) и нерастворимый сополимер (полибутадиен-акрилонитрил, полихлоропрен, сополимер эфира акриловой к-ты и ее нитрила, или сополимер эфира акриловой к-ты и хлорэтилвинилового эфира) смешивают в закрытом смесителе в соотношении от 2:1 до 5:1 (лучше от 3,5:1 до 4,5:1). В полученную смесь при перемешивании вводят р-ритель (можно с небольшим кол-вом метилэтилкетона) вместе с 1,5—7,5 вес. ч. (на 1 вес. ч. нерастворимого сополимера) смолы, обеспечивающей мягкость (канифоль; смоляные эфиры; резины Zn или Al; пиненовый, кумарониндененовый, фенолальдегидный полимер и др.). В смесь может входить антиоксидант и наполнитель. Сухой остаток 34—40%, вязкость 800—1000 *спуз*, уд. вес сухого остатка 1,30. Полученная жидкая масса после удаления р-рителя служит герметизирующей прокладкой между корпусом и крышкой консервных банок, обладает высокой стойкостью к жирам и маслам, смола обеспечивает теплоустойчивость во влажной среде. В. Кулезнев

**41758 П.** Способ изготовления клея. Ямаока, Японск. пат. 4791, 3.08.54

Смешивают 65—75 вес. ч. расплавленного парафина и 25—35 вес. ч. невулканизованного каучука и нагревают смесь до 85—140°. В. Иоффе

**41759 П.** Вулканизация каучука в присутствии сульфенамидов. Кристенсен, Зерб (Vulcanization of rubber in the presence of sulfenamides. Christensen Chester W., Zerbe Richard O.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2768988, 30.10.56

Сульфенамидные ускорители, устраняющие опасность скоринга даже при наполнении печной сажей, имеют общую ф-лу:  $R-S-C=N-C(R')=C(R'')-S$ ,

где R — аминогруппа с замещ. атомами Н и N, связанным непосредственно с S (шестичленный гетероцикл, аминорадикал: пиперидин, морфолин, γ-пиперолин или диалкиламино-, диариламинорадикал), R' и R'' — Н и по крайней мере один из них алкил. В. Кулезнев

**41760 П.** Способ непрерывной вулканизации губчатой резины. Накадзима, Такаяма [Нихон гому кабусики кайся]. Японск. пат. 8086, 7.11.55

Вулканизацию ведут в зазоре между двумя бесконечными лентами из теплоустойчивого материала (стальные пластинки, металлич. сетка, покрытая теплоустойчивой резиной), расположенными одна над другой и натянутыми на вращающиеся барабаны. Постоянная ширина зазора обеспечивается роликами, поддерживающими ленты изнутри. С помощью электрообогрева ленты изнутри нагреваются до нужной для вулканизации т-ры. Одна из лент может быть заменена барабаном большого диаметра, обогреваемым паром. Лист резиновой смеси вставляют в зазор с одной стороны; по мере вулканизации и увеличения пористости он расширяется и полностью заполняет зазор; возникающее давление обеспечивает хорошую поверхность пластины. Пример. Лист из сырой смеси (1 вес. ч. порообразователя BSH на 100 вес. ч. НК) шириной 1 м, толщиной 4 мм вставляют в зазор 10 мм; длина ленты 6 м; время вулканизации 6 мин., т-ра 145°. Ю. Ермаков

**41761 П.** Резино-тканевые изделия и способ их изготовления. Рейнольдс (Rubber-fabric lamina-

tes and method of making same. Reynolds William B.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2773795, 11.12.56; 2774703, 18.12.56

Для пропитки хлопчатобумажного или вискозного корда (или из нейлона, орлона, дарлона) применяют 0,5—10%-ный кислый водн. р-р сополимера 10—75% диенового углеводорода и 90—25% в-ва  $CH_2=C(R)-X$ , где R — Н или  $CH_3$ , а X — пиридиновый, или хинолиновый радикал, в котором атомы Н могут быть заменены на  $CH_3$  и (или)  $C_2H_5$  (в сумме  $\leq 12$  атомов С в заместителях). В качестве к-ты применяют насыщ. и ненасыщ. одноосновные и двухосновные к-ты, содержащие 4—18 атомов С, а также минер. к-ты в кол-ве 0,25—25 экв на одну основную группу в сополимере, рН р-ра 2—6, т-ра до 82°. Корд после пропитки отжимают и пропускают через 0,01—0,25 Н, щел. р-р (гидроокиси, карбоната или бикарбоната щел. металлов), в котором сополимер коагулирует на корде. Ткань сушат, обкладывают резиновой смесью на каландре и вулканизуют. Для понижения вязкости пропиточного р-ра добавляют смешивающиеся с водой органич. р-рители (спирты, гликоли, диоксан). К щел. р-ру иногда добавляют фенольные соединения и альдегиды и оставляют стоять несколько часов, чтобы прошла начальная конденсация альдегида и фенола. При применении в качестве пропиточного агента сополимера диенового углеводорода с акриловой или метакриловой к-той сополимер растворяют в водн. р-ре щелочи (0,25—25 экв на каждую карбоксигруппу, рН 7,5—11,5). После пропитки сополимер коагулирует на корде в кислом р-ре. В. Кулезнев

**41762 П.** Способ крепления резины к металлу. Кори (Method of bonding rubber to metal and the resulting article. Koryta Leonard D.) [Richard C. Weiss]. Пат. США 2774701, 18.12.56

Металлическую поверхность очищают от жира и масла обработкой паром, погружают на 30 сек. в фосфорнокислую ванну (726 кг 75%-ной  $H_3PO_4$  на 3785 л воды) при 66—77°, промывают холодной водой и погружают на 7 мин. при 93° в ванну, содержащую 4%-ный водн. р-ра в-ва «Meta Bond № 14», имеющего в своем составе Zn и фосфат-ионы, а также модификатор, препятствующий образованию кристаллов фосфата Zn на металлич. поверхности. Полученную аморфную пленку фосфата Zn обрабатывают р-ром 2,27 кг хромовой к-ты в 3785 л воды, сушат, покрывают клеем, совместимым с каучуком. Резиновый слой вулканизуют на обработанной поверхности при 157—160° или 166—169°. В отдельных случаях обработка паром, фосфорно- и хромовокислые ванны не обязательны. При эксплуатации изделия расслоения на границе резина — металл не происходит. Пленка фосфата Zn не должна обнаруживать кристалличности при увеличении в 100 раз. В. Кулезнев

**41763 П.** Способ вулканизации резинового покрытия электрических проводов. Сираки [Сёва денсан денран кабусики кайся]. Японск. пат. 7440, 15.10.55

Перед вулканизацией провод с резиновым покрытием, поверх которого одета металлич. оболочка, подвергают волочению. Такая обработка создает необходимое для вулканизации давление на резиновый слой. Уд. вес вулканизованного резинового слоя после такой обработки выше (1,44—1,46 вместо 1,09—1,11 без предварительного волочения), электропроводность значительно ниже и меньше зависит от приложенного напряжения. Ю. Ермаков

**41764 П.** Химический способ изменения пластичности производных политерпенов. Марко-Даче (Procédé chimique pour modifier la plasticité des dérivés polyterpéniques. Marco Dachs Luis). Франц. пат. 1117112, 17.05.56

Для регенерации каучука измельченный вулканизат обрабатывают продуктами полимеризации простых терпенов с общей ф-лой  $C_5H_8$ ,  $C_{10}H_{16}$ ,  $C_{15}H_{24}$ . Полимеризацию терпенов проводят с помощью минер. к-ты или кислой соли с последующей нейтр-цией.

Ю. Вендельштейн

См. также: Хлор- и циклокаучук 41670. Окислительная деструкция 42170. Произ-во СК 41523. Эмульсионная полимеризация 41632, 41633. СК для модификации полистирола 41603. Полиизопрен 42158. Силиконовый каучук 42165. «Вулколлан» 40539. Полиуретановая губка 41586. Механич. свойства 41526. Изменение уд. объема при растяжении 42126. Механизм разрыва 42131. Пластификаторы 41565. Сажа 38810. Охрана труда 40136. Искусств. кожа 42090—42094. Покрывт для полов 41636. Гуттаперча 42118, 42128. Определение S 39384

## ИСКУССТВЕННЫЕ И СИНТЕТИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА

Редактор В. А. Деревуцкая

41765. Развитие промышленности искусственного волокна. Григорьянц А. Г., Текстильн. пром-сть, 1957, № 11, 23—26

Приводятся данные по истории, современному состоянию и перспективам развития пром-сти хим. волокон в СССР. Р. Муромова

41766. Развитие производства химических волокон (Razvoj proizvodnje kemijskih vlakna. A. K.), Tekstil, 1956, 5, № 6, 477—478 (сербо-хорв.)

41767. Пути развития отечественной базы химических волокон. Чекалюк (Kierunki rozwoju krajowej bazy włókien chemicznych. Czekaluk Bogdan), Przem. włókienniczy, 1957, 11, № 10, 481—492 (польск.)

41768. Состояние и перспективы развития промышленности синтетических волокон. Оя (Ohya), Сэнгэ кикай гаккайси, J. Text. Mach. Soc., 1957, 10, № 8, 613—616 (японск.)

41769. Модификация свойств волокнообразующих синтетических высокополимеров. Кудрявцев Г. И., Гаофаньца, тунсюнь, 1957, 1, № 2, 92—97 (кит.) Перевод. см. РЖХим, 1957, 24997

41770. Синтетическое волокно. Сакурада, Кагаку-но рэйки, J. Japan. Chem., 1956, 10, № 4, 84—91 (японск.)

Обзор. Библ. 4 назв.

41771. Синтетические волокна с профилированным поперечным срезом, поверхностной шероховатостью и внутренними пустотами. Бёрингер (Synthetische Faserstoffe mit profiliertem Querschnitt, Oberflächennarbung und Lumengefüge. Böhringer Hans), Z. ges. Textilind., 1957, 59, № 17, 691—696 (нем.) Для повышения сцепления между волокнами (В) предлагается обычно применяемые фильеры с круглыми отверстиями заменить фильерами с отверстиями профилированной формы: в виде 5-, 7- или 10-угольных звездочек, узких щелей, прямоугольных щелей. В соответствии с формой отверстий в фильере изменяется форма среза В. Профилирование сечения В увеличивает срок носкости изделий из них на 30%. Для создания шероховатой поверхности В их обрабатывают конц. р-ром  $ZnCl_2$ . Эта же обработка заменяет термофиксацию В. Для создания пустот в В предлагается применять фильеры с внутренним подводом газа. Все эти мероприятия значительно увеличивают срок службы изделий из синтетич. В. Приводятся 24 микрофотографии профилированных отверстий фильер и поперечных и продольных срезов, полученных В. А. Пакшвер

41772. Развитие производства поливинилхлоридных синтетических волокон. Йосиока (Yoshioka Tamio), Kagaku to kōgō, Chem. and Chem. Ind., 1956, 9, № 10, 466—474 (японск.)

Обзор. Библ. 87 назв.

Э. Т.

41773. Производство найлона. Кобаяси, Kagaku Chemistry (Japan), 1956, 11, № 2, 38—43 (японск.)

41774. Новое в производстве найлона 66 и 610. Таллис (Developments in nylon 66 and 610 fibres. Tallis H. C. H.), J. Text. Inst. Proc., 1956, 47, № 8, P582—P595. Discuss., P595—P597 (англ.)

См. РЖХим, 1957, 25004.

41775. Рильсан и его применение. Беллони, Элион (Il rilsan e i suoi impieghi. Belloni Antonio, Aelion E.), Raion e fibre nuove, 1957, 3, № 5-6, 153—161 (итал.)

Приведены данные о получении, текстильной переработке, крашении и применении волокон рильсан. Подробно описаны его свойства. Р. Муромова

41776. О возможностях производства капрона в Болгарии. Михайлов (Възможности за произвеждане на капрон у нас. Михайлов Ив.), Лека промишленост, 1957, 6, № 5, 23—25 (болг.)

41777. Производство вискозного шелка в Японии. Садаи, Kagaku, Chemistry (Japan), 1957, 12, № 10, 754—759 (японск.)

41778. О влиянии вытяжки на свойства скантогенатной нити. Мукояма, Цуда (Мукояма С., Tsuda J.), Тоё рээн кабусики кайса сёю, Scient Repst Toyo Rayon Co., 1956, 11, № 3, 98—102 (японск.; рез. англ.)

См. также РЖХим, 1957, 21207

41779. Дегидратация глауберовой соли при производстве вискозного волокна с помощью плунжерной горелки. Лесневич, Пысяк (Odwodnienie soli glauberskiej z przemysłu włókien sztucznych za pomocą palnika nurnikowego. Leśniewicz L., Pyśiak J.), Przem. chem., 1957, 13, № 11, 639—642 (польск.; рез. русск., англ.)

41780. Успехи в исследовании полипептидов. Херл (Polypeptide progress. Hearle J. W. S.), Skinner's Silk and Rayon Rec., 1957, 31, № 6, 624—628 (англ.)

Обзор. Аминокислотный состав важнейших белков: строение полипептидных цепей; связь между строением и свойствами белков; получение и свойства искусств. белковых волокон; синтез полипептидов и получение волокон из синтетич. полипептидов. Библ. 3 назв. А. Матецкий

41781. Действие веществ, вызывающих набухание, в частности фенолов на полиамидные волокна. I. Фиксация волокна. Рат, Грошоп (Über die Einwirkung von Quellmitteln, insbesondere Phenol, auf Polyamidfasern (I). Ein Beitrag zur Fixierung. Rath H., Groschopp H.), Textil-Praxis, 1957, 12, № 9, 904—908, 10 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Вместо обычной паровой или термич. фиксации полиамидных волокон фиксацию проводят при обычной т-ре в р-рах в-в, вызывающих набухание, в частности в 2—5%-ных водн. р-рах фенола (I). При этом перлон (П) набухает сильнее, чем найлон (Н), поэтому усадка П больше усадки Н, а кривые «нагрузка-удлинение» при набухании изменяются сильнее. Приведены кривые, характеризующие усадку Н и П в воднофенольных или метанол-фенольных р-рах, в водяном паре при разных давлениях и соответствующие кривые, характеризующие изменение механич. свойств волокна в диаграмме нагрузка-удлинение. Приводятся также кривые сорбции и десорбции Н и П I из р-ра и кривые кинетики поглощения I из р-ра. С увеличением времени обработки или конц-ии I изменения, вызываемые в



волокне в результате набухания, усиливаются — в П во всех случаях больше, чем в Н. А. Пакшвер

**41782. О пожелтении при мыловке вискозного шелка, подвергнутого окислению. Роша, Гаве** (Du jaunissement au lavage de la rayonne viscose altérée par oxydation. Rochas P., Gavet L.), Bull. Inst. text. France, 1957, № 69, 85—92 (франц.; рез. англ.)

Исследовали действие окислителей:  $\text{NaOCl}$ ,  $\text{NaClO}_2$ ,  $\text{HJO}_4$  на образцы вискозного шелка при различных значениях pH, t-ры и времени обработки. Мыловку проводили в стандартных условиях: слабая при обработке р-ром мыла 5 г/л при 40° 30 мин., средняя — р-ром 5 г/л мыла, 2 г/л соды при 60° 30 мин., и сильная — р-ром 5 г/л мыла, 2 г/л соды, при 95° 30 мин. Физ.-мех. свойства образцов изучали на динамометре Скотта (с наклонной плоскостью), степень белизны на фотоколориметре Туссен—Пролабо. Установлена связь между пожелтением и присутствием определенных функциональных групп в целлюлозе. Окисленные целлюлозы, содержащие альдегидные группы, сильно желтеют при горячей мыловке и теряют в прочности; содержащие кетонные группы теряют в прочности, но не желтеют. Карбоксильные группы не оказывают влияния. Наиболее устойчивый белый тон достигается при белизны  $\text{NaClO}_2$  (все альдегидные группы окислены). Образцы, содержащие продукты деструкции целлюлозы, не желтеют, если мыловку проводят в щел. среде с окислителем. Желтизна волокон исчезает при повторной отбелке ( $\text{NaOCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  перборатом,  $\text{NaClO}_2$ ). Д. Кантер

**41783. Специальные типы термореактивных пластмасс для оборудования промышленности искусственного волокна. Бичам** (The rayon industry's influence on the development of special thermosetting plastics. Beecham A.), Plastics, 1957, 22, № 232, 28—30 (англ.)

На современных вискозных 3-дах каждая из машин, работающих по непрерывному процессу, оснащена несколькими тысячами деталей из пластмасс. Жесткие условия эксплуатации этих деталей побуждают разрабатывать специализированные для вискозных произв. типы фенопластов повышенной прочности, водостойкости и химстойкости. В качестве материала повышенной водостойкости (с водопоглощением в 3—4 раза меньшим, чем у обычных фенопластов) и кислотостойкости предложен фенольный пресс-материал, наполненный нейлоном, а в качестве пластика с повышенной щелочестойкостью — ксилоновый материал. Л. Песин

**41784. Проект нового способа расчета некоторых физических свойств вискозного штапельного волокна. Коциан** (Návrh na nový způsob výpočtu některých fyzikálních vlastností vláken viskové stříže. Kocián Václav), Textil, 1957, 12, № 2, 55—57 (чешск.)

**41785. Исследование поливинилхлоридных волокон. IV. О поливинилхлоридных волокнах, содержащих пластификатор динитронафталин. Собуэ, Такахаши, Васима** (Sobue H., Takahashi M., Washimi K.) V. О растворимости поливинилхлорида. Сабуэ, Такахаши (Sobue H., Takahashi M.), Тоё раён кабусики кайса суюо, Scient. Repts Toyo Rayon Co., 1956, 11, № 3, 109—111; 112—114 (японск.; рез. англ.)  
См. также РЖХим, 1957, 28809.

**41786. Характеристика диаграммы прочности волокон. Шухт** (Charakterystyka wykresów wytrzymałościowych włókien. Szucht Edward), Prace Inst. włókienn., 1957, 7, № 2, 21—41 (польск.; рез. русск., нем.)

**41787. Механические свойства нейлона. I. Релаксация напряжений в нейлоне. Мацумото, Ишикава** (Matsumoto Iwao, Ishikawa Kin-

zo), Сэнги гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Inds. Japan., 1957, 13, № 9, 601—606 (японск.; рез. англ.)

Для волокна нейлон сняты кривые изменения напряжения в зависимости от времени релаксации для различных удлинений (2%—15%), при испытании волокна в воде и на воздухе при 33, 55 и 75% относительной влажности, а также при 25, 40 и 55°. Релаксация напряжений в натянутом волокне нейлон связана с временем релаксации уравнением:  $(\lg t - \lg t_0) = 1,4\{1/(E - E_0) - (E - E_0)\}$  где  $t$  — время,  $E$  — модуль, выраженный в виде напряжения (деформация),  $t_0$  и  $E_0$  — константы. При низких удлинениях (2%) кривая зависимости релаксации от времени сильно зависит от влажности воздуха. При низких влажностях воздуха зависимость релаксации от времени особенно сильно выражена при низких удлинениях (2—4%). При высокой влажности воздуха и при испытании в воде и при значительном растяжении волокна кривые релаксации — время мало различаются между собой.

А. Пакшвер  
**41788. Гетерогенная структура гидратцеллюлозных волокон. Юруги, Корё какаку дзасси**, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, 58, № 12, 970—972 (японск.)

Шесть видов вискозного волокна кипятили с 1 н.  $\text{HCl}$ ; степень кристалличности определяли по растворимости в 2—10%-ных р-рах  $\text{NaOH}$ , принимая долю образца, нерастворимую в 8—10%-ном  $\text{NaOH}$ , за кристаллич. часть. Обычно степень кристалличности медноаммиачных волокон выше, чем вискозных. Внешнюю оболочку волокон (25 вес.%) удаляли, обрабатывая волокна смесью (в вес. ч.)  $\text{CH}_3\text{COOH}$  10,  $\text{C}_2\text{H}_5$  30 и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1 на 1 ч. волокна при 40° в течение 200—400 час. с последующим погружением в  $\text{SnCl}_4$ . Эксперим. данные по растворимости этих образцов в р-рах  $\text{NaOH}$  показывают, что внутренняя часть (сердцевина) волокон более кристаллична, чем внешняя оболочка. Э. Тукачинская

**41789. Изучение целлофана. I. Гигроскопичность целлофана, содержащего глицерин. Уцуми, Огава** (Utsumi Yasuji, Ogawa Toshihiko), Гифу дайгаку кокакубу кэнкю кококу, Res. Repts. Fac. Engng Gifu Prefect. Univ., 1954, № 4, 71—75 (японск.; рез. англ.)

Изучена гигроскопичность целлофана (Ц) с различным содержанием глицерина (а также не содержащего глицерина) и технич. Ц. Предварительно образцы выдерживали в герметичных сосудах в условиях постоянной влажности (10 различных значений относительной влажности в пределах 0—100%). Установлено, что влагопоглощение Ц зависит от содержания глицерина (оптимум  $\sim 0,02$ — $0,04$  г/г); обработку Ц следует проводить при относительной влажности 65—75%, при этом влажность Ц наиболее стабильна, и он имеет хорошие механич. свойства. Измерены разрывная прочность и удлинение Ц; прочность Ц на разрыв значительно сильнее зависит от удлинения.

Э. Тукачинская  
**41790. Применение электронного микроскопа для изучения волокнистых материалов. II, III. Уцуми, Кобунси**, 1957, 6, № 64, 359—367; № 65, 398—400 (японск.)

Часть I см. РЖХим, 1958, 27225  
**41791. Качественный анализ ацетатных, полиамидных и протеиновых волокон в смесях. Монджицкий** (Analiza jakościowa włókien octanowych, poliamidowych i proteinowych w mieszkach. Małdrzyski Zbigniew), Włókiennictwo, 1957, 6, № 4, 73—74 (польск.)

Описывается простой лабор. метод качеств. разделения ацетатных, полиамидных и белковых волокон, основанный на избирательной растворимости этих

волокон в лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (I) в конц.  $\text{HCOOH}$  (II), а также конц.  $\text{NaOH}$  (III). Если последовательное действие на волокно или пряжу I, II, III не приводит к полному растворению образца, состав остатка можно определить по поведению в пламени. Э. Нетхан

41792. **Расширение использования радиоактивных излучений в производстве волокон. Улучшение контроля качества продукции и рационализация технологических процессов. Хигасида, Теидзин таймусу**, 1957, 27, № 9, 14—17 (японск.).

41793. **Парусина из винилона. Хираока (Hiraoka Y.)**, Касэн гэцхо, Japan Chem. Fibres Monthly, 1956, 9, № 11, 28—31 (японск.).

41794 К. **Технология искусственного волокна. Рязов, Груздев, Артеменко** (Технология на искусствените влакна. Рязов А. Н., Груздев В. А., Артеменко М. А. Перев. с русск. София, Наука и изкуство, 1957, 508 стр., ил., 15.10 лв.) (болг.)

41795 П. **Производство волокон из поливинилового спирта и его производных. Танаба, Оно, Мацубаяси, Осуги**. [Курасики рэйён кабусики кайса]. Японск. пат. 5561, 9.08.55

Для улучшения окрашиваемости волокна из поливинилового спирта, сформованные по мокрому способу, после прогрева, обрабатывают ароматич. альдегидами, кетонами или аминами, а затем диазосоединениями. Напр., свежеформованное волокно разрезают (длина волоконца 10 см), обрабатывают горячим воздухом ( $215^\circ$ ) в течение 5 мин., а затем подвергают ацетализации в водн. р-ре, содержащем 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 50%  $\text{CH}_3\text{OH}$  и 3% 2-окси-3-нитробензальдегида 4 часа при  $70^\circ$ . Степень ацетализации 16,7%. Затем волокно погружают на 15 мин. в 0,2%-ный р-р  $\text{NaOH}$  при  $t \sim 20^\circ$  и, отжав, обрабатывают 1%-ным р-ром диазосоединения при  $5-10^\circ$  в течение часа. При этом волокно приобретает окраску, устойчивую к стирке, трению и светопогоде. Ким Хван

41796 П. **Способ получения губчатого изоляционного материала из отходов полиамидного волокна. Зауэр** (Verfahren zur Herstellung eines schwammartigen Isoliermaterials aus Polyamid-Textilabfällen. Sauer Liselotte). Пат. ФРГ 1002124, 11.07.57

Отходы полиамидных волокон растворяют в конц. р-рах минер. к-т. Р-р в виде тонкого слоя обрабатывают карбонатами, причем выделяющаяся  $\text{CO}_2$  придает массе губчатое строение. Одновременно масса формируется в формах с крышкой в виде сетки. В примере приводится растворение 1 ч. полиамидных отходов на холоду в 2,3 ч. конц.  $\text{HCl}$  (уд. в. 1,15). Р-р освобождают фильтрацией через сетку от нерастворимых примесей (хлопок, обрывки вискозных волокон и т. п.). Вязкий р-р наносится слоем толщиной 0,8—1,2 мм на стеклянную пластинку и погружается в 1 М р-р соды, нагретый до  $100^\circ$ . Для получения материала заданной толщины (10—15 мм) слой полиамидного р-ра перекрывается на определенной высоте сеткой или дырчатой пластиной. После формования губчатую пластину промывают водой и сушат. А. Пахшвер

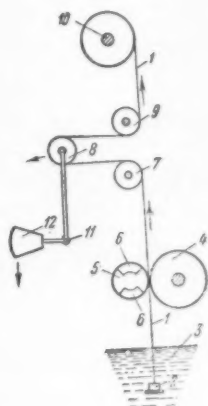
41797 П. **Быстрый способ приготовления вискозы. Роснер, Леман, Кёслингер** (Verfahren zur Herstellung von Schnellviskose. Rossner Ernst, Lehmann Walter, Kösslinger Karl). Пат. ГДР 13586, 26.07.57

При разработке ускоренных способов получения вискозы особые затруднения представляют сокращение времени предсозревания щел. целлюлозы и получение вискозных р-ров с хорошей фильтруемостью. Фильтрация значительно улучшается, если сначала получить щел. целлюлозу, содержащую 28—30% целлюлозы (I) и 5—7%  $\text{NaOH}$ , затем сульфидировать

ее щел. эмульсией  $\text{CS}_2$ . Напр., 1300 кг мокрой нарезанной I, содержащей  $\sim 42\%$  сухой I, вносят в мешалку симплекс в течение 0,5 часа одновременно с 300 л 30%-ного  $\text{NaOH}$ . При этом рубашка мешалки обогревается паром. Т-ра в течение 2 час. поднимается до  $\sim 73^\circ$ . Такая т-ра держится еще 2 часа, затем следует охлаждение водой и позднее — рассолом. При  $40^\circ$  добавляют еще 200 л пермутитовой воды. Созревшая щел. I охлаждается до  $11^\circ$ ; она содержит 28% I и  $\sim 6\%$   $\text{NaOH}$ . I сульфидируют эмульсией 150 л  $\text{CS}_2$  в 300 л 50%-ного  $\text{NaOH}$  и 2,5 л сульфитного щелока в качестве эмульгатора, с т-рой  $13-14^\circ$ . Добавка эмульсии производится в течение 3 мин. Т-ра при сульфидировании после прекращения охлаждения поднимается до  $\leq 27-28^\circ$ ; через 23 мин. сульфидирование заканчивается. Светлый ксантогенат в течение 80 мин. замешивают с 3600 л воды и быстро добавляют еще 2000 л воды. После 1-часового размешивания вискоза поступает в дозастворитель. Р. Нейман

41798 П. **Способ и установка для получения искусственного волокна с переменным титром (Procédé et dispositif pour fabriquer un fil artificiel de titre divers)** [N. V. Onderzoekingsinstitut Research]. Франц. пат. 1114353, 11.04.56

Патентуется способ получения вискозного волокна с переменным титром с помощью установки, изображенной на рис. 1. Волокно 1 из фильеры 2 проходит через осадительную ванну 3 и поступает на пару галет, из которых галета 5 вращается от привода, а галета 4 приводит в движение от галеты 5 трением. На галете 5 имеются выемки 6. Проходя между галетами 4 и 5 волокно то задерживается, то проходит свободно, вследствие чего меняется его титр. Затем волокно проходит через промежуточную галету 7, делает петлю на галете 8 и через галету 9 наматывается на цилиндр 10 или передается в центрифугу. Промежуточные галеты 7 и 9 жестко закреплены, а галета 8 через рычаг 11 соединяется с противовесом 12 и меняет свое положение в зависимости от подачи волокна с галет 4 и 5. Напр.: через фильеру на 25 отверстий диам. 90 м в осадительную ванну с т-рой  $50^\circ$ , содержащую (в г/л) 125  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 125  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 50  $\text{MgSO}_4$ , прядется вискоза с нормальной зрелостью, содержащая 7% целлюлозы и 7% щелочи, со скоростью 60 м/мин. Подача насосиков отрегулирована на получение волокна 190 денье. Галета 5 диам. 3 см, имеет 4 одинаковые выемки длиной 1,25 см (по окружности). Скорость волокна на галетах в момент контакта 5,5 м/мин. Готовое волокно состоит из тонких и толстых участков с титром от 70 до 350 денье. Длина тонких участков  $\sim 4$  см. С. Савина



с галет 4 и 5. Напр.: через фильеру на 25 отверстий диам. 90 м в осадительную ванну с т-рой  $50^\circ$ , содержащую (в г/л) 125  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 125  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 50  $\text{MgSO}_4$ , прядется вискоза с нормальной зрелостью, содержащая 7% целлюлозы и 7% щелочи, со скоростью 60 м/мин. Подача насосиков отрегулирована на получение волокна 190 денье. Галета 5 диам. 3 см, имеет 4 одинаковые выемки длиной 1,25 см (по окружности). Скорость волокна на галетах в момент контакта 5,5 м/мин. Готовое волокно состоит из тонких и толстых участков с титром от 70 до 350 денье. Длина тонких участков  $\sim 4$  см. С. Савина

41799 П. **Производство ленты из гидратцеллюлозы. Фукуно**. Японск. пат. 850, 18.02.54

Вискозу пропускают через р-р, содержащий 11—14%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 28—33%  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  при  $47-53^\circ$  со скоростью 20—40 м/мин. Э. Тукачинская

41800 П. **Удаление газообразных веществ из жидкостей. Дадли** (Removing gaseous materials from liquid. Dudley John W.) [American Viscose Corp.]. Пат. США 2758910, 14.08.56

Для удаления газообразных в-в из жидкостей, в частности для удаления  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{CS}_2$  из осадительной



ванны в произ-ве вискозного волокна, предлагается установка, состоящая из бака, в котором поддерживается небольшой вакуум, системы трубопроводов для подачи ванны в этот бак и системы, служащей для создания разрежения в баке и для поглощения газов в поглотительной жидкости. Для создания разрежения в баке-эвакуаторе газы отсасывают через поверхностный конденсатор, через эжектор или через конденсатор с вентилятором. Во всех случаях газы поглощаются водой или слабой щелочью, в которых содержатся катализаторы процесса окисления, напр., окиси Fe, Mn или Ni (по способу «Феррокс»), для перевода  $H_2S$  в поглотительной жидкости в элементарную S. Для агрегирования и осаждения S в поглотительную жидкость добавляют олеиновую к-ту, если жидкость не имеет щел. р-ции (напр., если для поглощения применяется р-р арсената натрия), или пихтовое масло, если для поглощения применяется щел. жидкость, напр. р-р NaOH. Поглотительная жидкость служит не только для сорбции газов, но и для создания разрежения в баке-эвакуаторе. S или другие соединения, выпадающие в этой жидкости, имеют уд. вес выше поглотительной жидкости и отделяются в сепараторе или на фильтре. После отделения взвеси поглотительная жидкость вновь направляется для поглощения газов. Осадительная ванна или другая жидкость, из которой должен быть удален газ, предварительно перед входом в бак-эвакуатор, подогревается, а после дегазации вновь направляется на произ-во. Приведены подробная схема и описание установки для дегазации и поглощения газообразных продуктов. А. Пакишвер

**41801 П. Способ облагораживания изделий из гидратцеллюлозы.** Досьер (Verfahren zur Veredlung von aus regenerierter Cellulose hergestellten textilen Gebilden. Dosier John Perry) [Allgemeine Kunstzijde Unie N. V.]. Пат. ФРГ 939924, 8.05.56

Для снижения усадки без потери прочности в сухом и мокром состояниях материалы из гидратцеллюлозы обрабатывают р-ром диальдегида (напр., 8%-ным р-ром  $\alpha$ -оксиадицинового альдегида) (I) в присутствии органич. к-ты (напр., 0,6%  $(COOH)_2$ ) в качестве катализатора, затем сушат при  $50^\circ$  и прогревают при  $110-120^\circ$  в течение 3—4 мин. Растворение диальдегида рекомендуется проводить в р-рителе, состоящем из 2 ч. воды и 1 ч. диоксана. Кол-во диальдегида может колебаться от 4 до 10%, а органич. к-ты от 0,3 до 1,2%. Напр., кулички вискозного волокна промывают и перед сушкой в течение 5 мин. при  $50-60^\circ$  обрабатывают р-ром, который готовят растворением 147 г 55%-ного водн. р-ра I в 300 см<sup>3</sup> диоксана, затем его разбавляют до 1 л водой и прибавляют 6 г  $(COOH)_2$ . Сушку и прогревание производят, как указано выше. З. Панфилова

**41802 П. Аппарат для придания синтетических полимеров из расплава.** Бук (Apparatus for use in the melt-spinning of synthetic polymers. Buck Alfred) [Inventa A. G.]. Пат. США 2753594, 10.07.56

При непрерывной полимеризации  $\epsilon$ -капролактама (I) в полимере содержится 10—11% I, который затрудняет непрерывное придание полученного расплава. Для удаления I из расплава без нарушения непрерывности полимеризации и придания полученный расплав непрерывно пропускают в виде тонкой пленки на концентрич. поверхностях вертикального цилиндра. В примере описывается вертикальный цилиндр. Аппарат с диам. 34 см, состоящий внутри из 7 концентрич. цилиндров высотой по 18 см. Производительность аппарата 100 г расплава в 1 мин. Через аппарат пропускают 60 л/мин газа, который уносит испаряющийся I. В аппарате поддерживается т-ра  $245^\circ$ , давление несколько превышает атмосферное.

После испарения I из аппарата стекает расплав с содержанием I 6%. А. Пакишвер

См. также: Синтетич. полимеры 41167, 41524. Целлюлоза 41830, 41854. Методы анализа целлюлозы 41855, 41870. Механич. свойства полимеров 41526. Р-рители полиакрилонитрила 41611. Р-рители для полиэфиров 41613. Сушка целлюлозы 41812, 41829. Обработка волокон 42048. Исследование волокна 42122

## ЦЕЛЛЮЛОЗА И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫЕ. БУМАГА

Редактор А. П. Хованская

**41803. Прогрессивные тенденции в технологии целлюлозного и бумажного производства.** Тисмейер (Revolutionary trends in pulp and paper technology. Thiesmeyer L. R.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1957, 58, № 10, 129—132; Chem. Engng Progr., 1957, 53, № 4, 159—163 (англ.)

Обзор развития технологии. Дальнейшее развитие должно идти в направлении: 1) объединения механич. и хим. способов произ-ва целлюлозы для бумаги, 2) перехода на непрерывные методы произ-ва и 3) организации произ-в хим. продуктов из отходов произ-ва. С. Иванов

**41804. Исследование процесса варки целлюлозы.** Альхоярви (Selluloosan valmistustekniikka ja tutkimus. Alhojärvi Juha), Paperi ja puu, 1956, 38, № 9, 409—412 (финск.; рез. англ.)

Исследование хим. процесса варки целлюлозы должно согласовываться с техникой и оборудованием варочных цехов и по возможности приближаться к производственным объемам и масштабам. Результаты лабор. экспериментов не могут просто переноситься в производственные условия, особенно это важно для непрерывных процессов варки. Приведены примеры целесообразности полупроизводственных методов исследования. М. Белецкая

**41805. Технич.-экономические проблемы производства полуцеллюлоз и целлюлоз с высоким выходом.** Шварцштайн (Zagadnienia techniczno-ekonomiczne wyrobu mas polchemicznych i wysoko wydajnych. Szwarcsztajn Edward), Przegl. papier., 1957, 13, № 11, 325—330 (польск.; рез. русск., англ.)

Сделана ориентировочная калькуляция стоимости произ-ва в ПНР хим. древесной массы, полуцеллюлозы и целлюлозы с большим выходом. Отмечается необходимость организации произ-ва хим. древесной массы и целлюлозы с большим выходом, развития произ-ва полуцеллюлозы и увеличения посадок быстро растущих пород древесины, напр. тополя.

**41806. Об использовании балансовой древесины для производства целлюлозы.** Джозефсон (As USFS sees our pulpwood future. Josephson H. R.), Pulp and Paper, 1956, 30, № 7, 73—77 (англ.)

Приведены данные о росте потребности целлюлозной пром-сти в древесине и использовании древесины твердых пород. Спрос на древесину в 1975 г. будет выше, чем в 1952 г., на 17—29%. М. Белецкая

**41807. Некоторые методы измерения баланса.** Мак-Ки (Some pulpwood evaluation methods. McKee James C.), Tappi, 1957, 40, № 5, 347—349 (англ.)

Описан метод определения средней величины диаметра баланса, применяемого в произ-ве целлюлозы и вычисления на основании этого «плотного» объема, занимаемого балансом в определенном объеме (напр., в вагоне и т. д.). Метод основан на фотографировании баланса с торцевой стороны и обработке фотографии с помощью прозрачного пластич. материала с сеткой.

накладываемого на фотографии. Метод ценен для учета при заготовке древесины и для объяснения колебания выходов целлюлозы на целлюлозных з-дах. Приведены примеры вычислений. А. Закощиков

41808. Удаление коры с балансовой древесины. Клемм (Removing the bark from pulpwood. Klemm K. H.), Paper Trade J., 1957, 141, № 35, 42—45 (англ.)

Рассмотрены способы окорки древесины, предназначенной для произ-ва целлюлозы и древесной массы, а также применяемое оборудование. Особо отмечается способ окорки гидравлич. путем в стационарных условиях, в непрерывнодействующих установках и горячей водой и новый способ хранения древесины под водой до подачи в произ-во. Недостатком пропаривания древесины в непрерывнодействующей установке является ее потемнение и в связи с этим ухудшение белизны получаемых из нее целлюлозы или древесной массы. При хранении древесины под водой сочетается подготовка к окорке и улучшение качества древесной массы, получаемой из мокрого баланса.

А. Закощиков  
41809. Новейшие применения химических веществ в производстве древесной целлюлозы. Часть I. Химические вещества для окорки дерева. Бизли (Some of the more recent uses of chemicals in the manufacture of wood pulp. Part 1. Chemicals in debarking of wood. Beazley Warren), Paper Ind., 1957, 39, № 4, 310, 319 (англ.)

Отмечены преимущества хим. окорки дерева перед механической. Приведен перечень реактивов, предложенных для окорки, из которых практич. значение имеют арсениты Na, K и  $\text{NH}_4$ , а также арсениты моно-, ди- и триэтанолamina и изопропиламина. Описана обработка дерева р-рами арсенитов, указаны меры предосторожности в произ-ве. Приведен подсчет расхода арсенита Na з-дом, перерабатывающим 1000 000 деревьев в год (15 т арсенита).

В. Вендельштейн  
41810. Различные методы окорки и использование коры. Клемм (Modern barking methods and bark disposal, Klemm K. H.), Paper Trade J., 1957, 141, № 36, 50—55 (англ.)

Рассмотрены современные методы окорки, специфич. особенности каждого метода и типы окорочных станков. При гидравлич. способе окорки (пропарка при  $170^\circ$  в течение 12 час. и окорка под давл.  $160 \text{ кг/см}^2$ ) наблюдается потемнение древесины, снижающее белизну массы на 4—7 GE. Кору рекомендуют использовать в качестве топлива. Использование коры в качестве волокнистых материалов нецелесообразно.

Е. Гурвич  
41811. Дефибрирование лиственной древесины. Корбин, Сленц (Grinding of native New York hardwoods. Corbin J. P., Slentz L. J.), Tappi, 1956, 39, № 8, A169—A174 (англ.)

Древесину (Д) тополя в возрасте 2,5 лет, произрастающего в радиусе 150 км от Нью-Йорка, дефибрировали без окорки на магазинных дефибрерах. В результате проведенных испытаний установлено, что: 1) Д тополя дефибрируется с такой же скоростью или немного медленнее хвойных пород, но тополь в 8 раз урожайнее хвойных, 2) полученная древесная масса (ДМ) из тополя имеет меньшую прочность по сравнению с хвойной. Однако прочность ДМ из тополя выше, нежели из более плотных лиственных пород вроде клена, бука и березы, 3) лиственная Д дает более садкую ДМ с большим процентом мелочи. Применение лиственной ДМ в размере 10% в композиции печатных бумаг не вызвало заметных осложнений в работе бумагоделательных машин.

С. Иванов  
41812. Исследования сушки целлюлозы. Аренд (Researches on drying pulp. Arend A. G.), Paper Making, 1957, 76, № 2, 51—52 (англ.)

При сушке (С) листа целлюлозы (Ц), когда вся поверхность листа полностью смочена водой, происходит испарение воды с поверхности такое же, как испарение с поверхности жидкости. При снижении содержания влаги до критич., скорость С начинает уменьшаться до тех пор, пока влажность не снизится до конечного критич. состояния и С прекращается. Нижняя критич. влажность зависит от влажности окружающего воздуха. Критич. влажностью для сульфатных Ц является содержание 58% влаги в подвергаемом С листе. Для листов Ц с большой толщиной (0,82 см) внутренняя диффузия оказывает решающее влияние на скорость С. Скорость воздуха, омывающего поверхность листа Ц, на скорость С значительного влияния не оказывает. При С листов сульфитной Ц, имеющих обычную толщину, С идет по типу высыхания поверхности, не насыщ. полностью влагой и при этом внутренняя диффузия влияния на скорость С не оказывает. Опыты с двух образцов, отличавшихся по толщине вдвое, дали одинаковые значения потери веса с одинаковой площади поверхности за единицу времени.

А. Закощиков  
41813. Лесоразведение для получения древесины в качестве сырья для целлюлозного производства. Лесли (Cellulose forestry. Leslie A. J.), Proc. Austral. Pulp and Paper Ind. Techn. Assoc., 1956, 10, 12—22. Discuss., 23—29 (англ.)

Сообщение и дискуссия по вопросам лесоводства в Австралии. Отмечается применение древесины эвкалипта для целлюлозного произ-ва.

А. З.  
41814. Развитие целлюлозной промышленности на основе бамбука и особенности технологии. Оно (Ono Kazuki), Нихон ногэй кагаку кайси, J. Agric. chem. Soc. Japan, 1957, 31, № 10, A119—A124 (японск.)

41815. Процесс переработки багассы. Браун (Bagasse processing. Brown G. A.), Canad. Pulp and Paper Ind., 1957, 10, № 9, 13, 16, 18 (англ.)

В результате исследовательских работ научно-исследовательских организаций Кубы установлено, что из багассы можно получать целлюлозу, пригодную для произ-ва писчей бумаги, крафт-бумаги, картона и др.

Л. Михеева  
41816. Рисовая солома — сырье для бумажной промышленности Венгерской Народной Республики. Богуславский, Мархлевская-Шрайера (Słoma ryżowa surowcem papierniczym w Węgierskiej Republice Ludowej. Bogusławski Lech, Marchlewska-Szrajera Jadwiga), Przegl. papiern., 1956, 12, № 11, 321—325 (польск.)

Использование рисовой соломы для целей бумажной промышленности изучалось научно-исследовательским ин-том целлюлозы и бумаги в Будапеште. Варки на опытном з-де в Шошпоке на р. Тисса производили натронно-моносодульфитным способом при соотношении  $\text{SO}_2$ :  $\text{Na}_2\text{O} = 0,4$  и 13% варочного р-ра, по отношению к абсолютно сухому волокну; выход целлюлозы (Ц) при этом составляет 30%. Качество соломенной Ц вполне удовлетворительно. Дана схема технологич. процесса. В настоящее время ~10% беленой Ц добавляют в композицию писчих, печатных, рисовальных бумаг весом  $130 \text{ г/см}^2$  и многослойных картонов. Небеленую Ц добавляют в картон весом  $240 \text{ г/м}^2$ . Добавка ее в картоны большего веса не рекомендуется. Так как это затрудняет обезвоживание. В мешочную бумагу рекомендуется добавка 10—20% Ц рисовой соломы.

Е. Гурвич  
41817. Предварительные исследования о пригодности донника *Melilotus officinalis* для производства целлюлозы. Крах, Ланг (Wstępne badania nad przydatnością techniczną nostrzyka białego (*Melilotus*



officinalis) w przemyśle celulozowym. Krach Hermina, Lang Gustaw), Przegl. papiern., 1957, 13, № 1, 3—6 (польск.; рез. русск., англ.)

Донник белый *Melilotus officinalis* содержит целлюлозы 45,6% против 49,3% в соломе злаков и 48,1% в камыше; выход фурфурола 11,7% против 18,04%. В связи с низким выходом фурфурола произ-во последнего из него не рекомендуется. В композиции с другим волокнистым материалом целлюлоза из донника может быть использована в бумажном произ-ве.

Е. Гурвич

41818. Тростник *Phragmites communis* как сырье для бумажной промышленности и его заготовка в дельте Дуная. Барбаш (Das Schilf Phragmites communis als Rohstoff für die Papierindustrie und seine Gewinnung im Donaudelta. Barbasch S.), Zellstoff und Papier, 1957, 6, № 9, 265—269 (нем.)

Обсуждены вопросы, связанные с заготовкой тростника для промышленного использования: проходимость уборочных машин, сроки уборки тростника (с октября по март наиболее благоприятный), сборка снопов и перемещение тростника на бумажные ф-ки в виде кип, спрессованных до объемного веса 300 кг/м³. Наиболее важной частью тростника как сырья для бумажного произ-ва являются стебли. Междоузловая часть стебля содержит 50—53% целлюлозы (Ц) и состоит из хороших длинных волокон. После рубки и сортировки тростника получают волокнистый материал следующего состава (в %): Ц 50—53, золы 2,5—3,5, средняя длина волокна 1,5 мм. В котел можно загружать 180 кг/м³. Выход Ц по сульфатному методу и способу Цельдекора 45—49%, а по моносulfитному до 55%. Качество волокна Ц из тростника лучше, чем из соломы и может с успехом применяться для выработки печатных бумаг с хорошей механич. прочностью, а также газетной, пергамина, картонов и др.

С. Иванов

41819. Древесина пихты как сырье для производства целлюлозы. Бончинская, Май (Drewno jedylicy jako surowiec celulozowy. Bącsyńska Krysztyna, Maj Janusz), Przegl. papiern., 1956, 12, № 12, Biul. inst. celul.-papier., 1—2 (польск.)

В связи с развитием целлюлозно-бумажной пром-сти ПНР в качестве волокнистого материала используются однолетние растения и быстрорастущие древесные породы (веймутова сосна, дугласова пихта и др.). Целлюлоза, полученная варкой древесины (Д) пихты сульфитным и сульфатным способами по хим. составу и качеству волокна менее пригодна, чем Д ели, и приближается к Д сосны. Варка ее в более жестких, чем обычно, условиях сульфатным способом дает массу удовлетворительного качества. Варка Д пихты сульфитным способом не рекомендуется.

Е. Гурвич

41820. Расширение использования древесных отходов для производства целлюлозы. Самюэлс (Expanding the use of wood residues for pulp production. Samuels R. M.), Forest Prod. J., 1957, 7, № 8, 253—255 (англ.)

В штате Орегон на лесопильных и фанерных з-дах получают ежегодно 4179 тыс. т отходов, из них на целлюлозу (Ц) перерабатывают только 480 тыс. т, 3442 тыс. т сжигают. Рассмотрены вопросы, которые необходимо разрешить в связи с использованием всех отходов для произ-ва Ц (произ-во Ц из отходов лиственных пород — красный ольхи и черного американского тополя; методы брикетирования стружки, дающей при варке более длинное волокно, чем опилки; методы, увеличивающие выход, напр. получение полуцеллюлоз из лиственных пород, содержащих много гемицеллюлоз и мало лигнина; получение древесной массы из отходов и др.).

А. Закощиков

41821. Использование древесины тополя в свете новых исследований и опыта. Штегман (Pappelholz-Verwertung im Lichte neuer Forschungen und Erfahrungen. Stegmann Günther), Das Papier, 1956, 10, № 9-10, 205—208 (нем.)

Приведены данные о хим. составе и физ. свойствах древесины тополя. Указаны основные направления в ее использовании в разных странах (целлюлоза для различных видов бумаг, искусств. волокна и особенно для произ-ва плит).

А. Закощиков

41822. О влиянии содержания гемицеллюлозы и лигнина на технические свойства бумаги из соломенной целлюлозы. Мюллер (Over de invloed van het hemicellulose- en ligniengehalte op enige papiertechnische eigenschappen van strocelstof. Muller F. M.), Papierwereld, 1956, 11, № 3, 55—56 (голл.)

Содержание доклада, сделанного автором, директором «Нидерландской испытательной станции по использованию соломы TNO» в Арихеме, и дискуссия по этому докладу.

М. Нагорский

41823. Двухступенчатая сульфитная варка целлюлозы. Курияма, Мори. Kōgō kagaku dzasshi, J. Chem. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 6, 642—645 (японск.)

41824. Исследование экстрактивных веществ березы и полученной из нее сульфитной целлюлозы. Кахила, Ринне (Investigations relating to extract of Betula verrucosa and of sulphite pulp. Kahila Seppo K., Rinne A. Yrjö E.), Paperi ja puu, 1957, 39, № 11, 526—530 (англ.; рез. финск.)

Исследован состав экстрактивных в-в (ЭВ) древесины (Д) березы (*Betula verrucosa*) и целлюлозы (Ц), полученной из нее. Экстракцию проводили ацетоном сначала настаиванием, а затем в аппарате Сокслета. Ацетон испаряли под вакуумом, а остаток обрабатывали эфиром. Приведена схема разделения ЭВ на отдельные компоненты. Кол-во ЭВ одинаково в Д и Ц, но состав их различен. В экстракте Д найдены неомыляемые нейтр. в-ва и эфиры жирных к-т, в-в кислотного характера содержится очень мало. Неомыляемые нейтр. в-ва состоят из стерина и высококипящих кислородсодержащих соединений. Изолирован стерин C<sub>28</sub>H<sub>48</sub>O, найден насыщ. (пальмитиновый и стеариновый) к-ты (~12% от веса ЭВ) и ненасыщ. (линолевая) к-ты в кол-ве ~34% от ЭВ. ЭВ из Ц содержит (в 5 раз) больше свободных к-т, чем ЭВ из Д; уменьшается относительное содержание линолевой к-ты, разрушающейся частично при сульфитной варке. Присутствие перечисленных ЭВ в Д березы вызывает затруднения при ее сульфитной варке, аналогичные наблюдаемым при сульфитной варке еловой Д.

А. Закощиков

41825. Исследование гемицеллюлоз древесины. I. Разделение гемицеллюлоз на ксилановую и глюкоманнановую фракции. Иммергут, Ронбю (Investigations of wood hemicelluloses. 1. Separation of pulp hemicelluloses into xylan and glucomannan fraction. Immergut Brita, Rånby Bengt G.), Svensk. papperstidn., 1957, 60, № 16, 573—581 (англ.; рез. шведск. нем.)

Гемицеллюлозы (ГЦ), экстрагированные 17,8%-ным р-ром NaOH из отбеленной сульфитной целлюлозы (СЦ), предназначенной для произ-ва бумаги и полученной из *Picea abies* разделены на фракции: γ<sub>1</sub> — нейтр.цией, γ<sub>1(2)</sub> — прибавлением к-ты до pH 2—3, γ<sub>2</sub> — прибавлением 20% спирта и γ<sub>3</sub> — прибавлением 100% спирта. Степень полимеризации (СП) фракций (средние числа, полученные осмотич. измерениями фракций после нитрования) падает в порядке их выделения, составляя соответственно 50, 41, 26 и 18, в то время как СП объединенных фракций равна 28. Фракции γ<sub>1</sub> и γ<sub>1(2)</sub> содержат после гидролиза преимуще-

цественно D-ксилозу, фракция  $\gamma_2$ . D-маннозу (I) и D-глюкозу (II),  $\gamma_3$  является смесью всех 3 моносахаридов. Наиболее растворимая ксилановая фракция  $\gamma_{1(2)}$  содержит 6,8% групп урановой к-ты, а  $\gamma_1$  только 2,3% последних. При экстракции СЦ удаляют 71% ее составных частей, образующих I. Показано, что главная часть I СЦ входит в глюкоманнан (III), содержащий I и II в отношении 3,5:1. Другие фракции ГЦ, содержащие I, не были выделены. ГЦ экстрагированы также из СЦ после нитрования и из нитрованной холоцеллюлозы (НХ) (из сосны) смесями этилацетата и спирта по методу описанному в РЖХИМ, 1956, 73262. Средняя СП объединенных фракций (9,9% от нитрованной СЦ) 46 показывает, что экстракция NaOH и осаждение фракций вызывают значительную деполимеризацию ГЦ (с 46 до 28), главным образом в фракции, содержащей III. ГЦ из НХ содержит главную фракцию (16,5% на нитрованную целлюлозу) с СП 107 и меньшую фракцию (3,8% на нитрованную целлюлозу) с СП ~10, что указывает на значительную деполимеризацию остающихся ГЦ при сульфитном процессе, даже если для получения «прочной» СЦ, варка проводится в мягких условиях.

Ю. Вендельштейн

41826. Поведение периодатного лигнина в процессе сульфирования. Бурова (Periodat—lignina și comportarea sa în procesul de sulfonare. Burova T. S.), Celuloză și hirtie, 1957, 6, № 8, 265—271 (рум.; рез. русск., нем., франц., англ.)

Показано, что поведение периодатного лигнина в процессе сульфитных варок аналогично природному лигнину древесины. От последнего он отличается только меньшим содержанием С, Н, ОСН<sub>3</sub> и несколько большим содержанием СООН-групп, указывающих, что в процессе выделения периодатного лигнина происходит некоторое его окисление.

А. Хованская

41827. Изучение смоляных отложений. Винсент (Studie on pitch deposition. Vincent D. L.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1957, 58, № 12, 150—156 (англ.)

Смоляные отложения, взятые между 2-й и 3-й ступенями отбелки сульфитной целлюлозы высушивали сначала на воздухе, а затем в вакууме и экстрагировали смесью бензола и этилового спирта (2:1). Полученный экстракт после сушки экстрагировали эфиром. Смола (С), растворимая в эфире, состоит из 1,6% в-в, растворимых в воде, 29,4% свободных к-т (из них жирных к-т 24,8% и смоляных к-т 4,1%), связанных к-т 30,0% (из них жирных к-т 27,1%), неомыляемых 27,0% (потери при анализе 9,9%). В состав неомыляемых входят лигноцериловый спирт,  $\beta$ -ситостерин и дигидроситостерин. Олеиновая и абетиновые к-ты в С находятся в полимеризованном состоянии. Зола С состоит в % из: СаО 60,8%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2,8%, SiO<sub>2</sub> 16,3% и SO<sub>3</sub> 9,5%. Фракция С, не растворимая в эфире, но растворимая в смеси бензол-спирт, в основном содержит Са-соли жирных к-т. Связанные жирные к-ты в С находятся в виде эфиров. Спец. опыты с образованием отложений С в отсутствие целлюлозы показали, что плотные отложения С образуют только жирные к-ты и неомыляемая фракция С, смоляные к-ты отложений не образуют. Присутствие волокна увеличивает отложения, если для опыта взята вся растворимая в спирте или в эфире фракция С. Отложения из к-т и неомыляемой фракции С в присутствии волокна увеличиваются незначительно. Определенное значение имеют Са и ионы других металлов, хотя влияние их на всю С в присутствии волокна и не так велико, как это можно было бы ожидать по их влиянию на осаждение отдельных фракций С.

А. Закошиков

41828. Опыт увеличения выхода целлюлозы на Калининградском целлюлозно-бумажном комбинате

№ 1. Кабачий А. К. В сб.: Автоматика и новая техн. в произ-ве сульфитн. целлюлозы. М.—Л., Гослесбумиздат, 1957, 140—147

Выход целлюлозы (Ц) увеличен уплотнением щепы, повышением крепости варочной к-ты (в смеси с перепуском) до 7—7,5% и окончанием варки Ц при 130—135°. В условиях высокой степени уплотнения щепы при крепости к-ты 7—7,5% SO<sub>2</sub> и содержании основания 0,80—0,85% получается Ц с сорностью до 3000 соринков и непроваром 0,8—1,5%. Выход товарной Ц 1-го сорта составляет 65—70%. Увеличение крепости башенной к-ты дает возможность увеличить перепуск и снизить содержание основания в щелоке до 0,05—0,1%.

А. Хованская

41829. Влияние сушки на вискозную целлюлозу. II. Влияние сушки на химические характеристики целлюлозы и ее реакционную способность. Славик, Магдалик (Vplyv sušenia na viskóznú celulózu. II. O vplyve sušenia na chemické konštanty celulózy a na jej reaktivitu. Slávik I., Mahdalik Mir.), Papír a celuloza, 1957, 12, № 5, 97—100 (словацк.; рез. русск.)

Рассмотрено влияние сушки на среднюю степень полимеризации целлюлозы, вязкость, содержание  $\alpha$ -целлюлозы, реакционную способность при ксантогенировании. Исследованы причины изменения характеристик вискозной целлюлозы при сушке >120° в одних случаях и сохранения их в этих же условиях в других случаях. Часть I см. РЖХИМ, 1958, 9990.

Из резюме авторов

41830. Целлюлоза для производства вискозной кордной нити. Собуэ, Фукухара. Korô karaku dzasshi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 1, 54—57 (японск.)

41831. О применимости соломенной целлюлозы для получения растворимых производных. Мартон, Кобор (Über die Verwendbarkeit von Strohzellstoff für lösliche Derivate. Marton Renate, Kobor Lidia), Zellstoff und Papier, 1957, 6, № 3, 65—75 (нем.)

Метод Хайде, применяемый для оценки вискозной целлюлозы (Ц) из древесины сосны и ели, пригоден также для Ц из соломы, при набухании которой в H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> наблюдаются те же формы набухания, как и при набухании древесной Ц, и указывает способы варки, отбелки и облагораживания, обеспечивающие получение реакционноспособной Ц из соломы. Установлено, что удлинение времени варки и увеличение кол-ва реактивов при варке в одинаковой степени понижают реакционную способность (РС) Ц. Оптимальное кол-во реактивов составляет 15%. Облагораживание Ц к-той при нагревании дает продукт с высокой РС, но с высоким содержанием пентозанов. Обработка конц. щелочью на холоду удаляет из волокна трудно вступающий в р-цию наружный слой вторичной стенки, но понижает РС вследствие выщелачивания низших полимеров. Наиболее пригодна 2- или многоступенчатая обработка на холоду щелочью конц-ии ≤ 6%, при которой содержание пентозанов не падает < 8%, причем сохраняется достаточно высокая РС, что обеспечивает успешное применение Ц для получения вискозы.

Ю. Вендельштейн

41832. Данные о производстве сульфатной целлюлозы из эвкалипта на заводе в Меривиле (Австралия). Смит (Some aspects of the kraft pulping of eucalypts at Maryvale mill. Smith R. W.) Proc. Austral. Pulp and Paper Ind. Techn. Assoc., 1956, 10, 60—80. Discuss., 80—83 (англ.)

Для произ-ва сульфатной целлюлозы наиболее пригодны породы эвкалипта с высоким содержанием золы, напр. *E. regnans* и *E. gigantea*. Лучшие результаты получены при варке молодой древесины (Д). Ста-



рая Д вызывает затруднения. Д эвкалипта измельчается на рубильной машине легче, чем Д сосны. Средняя длина щепы 1,5 см. Расход щелочи (считая на  $\text{Na}_2\text{O}$ ) в среднем равен 12% от веса Д, увеличиваясь до 15% для молодой и до 18—20% для перезрелой Д. Упаренные черные щелока от варок эвкалипта отличаются значительно более высокой вязкостью, по сравнению с обычными черными щелоками, получаемыми при переработке сосны. Приведены данные по технологич. процессу произ-ва целлюлозы из Д эвкалипта, по оборудованию и его работе.

А. Закщиков

**41833.** Производство бумажной массы из бука полухимическим сульфитным способом. Мотте (Étude sur la fabrication de pâte à papier à partir de hêtre par le procédé mi-chimique au sulfite de soude. Motte A.), Ind. chim. belge, 1957, 22, № 4, 421—424 (франц.; рез. флам., англ., нем.)

Проведены опытные варки буковой древесины (Д) диам. >90 см с изменением времени варки; т-ра варки 170°; варочный р-р — 10%  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  и 3%  $\text{NaHCO}_3$ , считая на вес сухой Д; отношение щелок: Д = 4:1; последующая промывка горячей (60—70°) водой; размол различной продолжительности. Полуцеллюлоза (ПЦ) максим. прочности (более низкая, чем у сульфатной целлюлозы (СЦ)) получена при 2—3 час. продолжительности варки, наибольшая белизна при 1—2 час. варке (после 4 час. варки масса становится коричневой) и при применении тонкой стружки. ПЦ можно применять для произ-ва картона гладкого и гофрированного, изоляционных плит и газетной бумаги. Беленая ПЦ пригодна для печатной, писчей и других бумаг.

Н. Эвергетова

**41834.** Целлюлоза высокого выхода и полуцеллюлоза. Суревич, Шокова (Masy wysoko wydajne i półchemiczne w centrum uwagi światowej literatury papierniczej. Surewicz Włodzimierz, Szokowa Celina), Przegl. papiern., 1956, 12, № 12, 355—359 (польск.)

Обзор. Библ. 185 назв.

Е. Гурвич

**41835.** Сульфитная варка целлюлозы с высоким выходом. II—III. Влияние выхода на качество целлюлозы из древесины пихты бальзамической и тсуги западной. Харт, Вудс (High-yield sulphite pulping. Parts 2—3. The influence of yield on pulp qualities: eastern spruce-balsam and western hemlock. Hart J. S., Woods J. M.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1955, 56, № 9, 95—101 (англ.)

Целлюлозы получены с выходом 65—85%, но наиболее высокого качества при выходе 65%. Часть I см. РЖХим, 1956, 37803.

Э. Тукачинская

**41836.** Технология производства химической древесной массы и полуцеллюлозы из древесины. Суревич (Technologia wyrobu ściery chemicznego i mas półchemicznych z drewna. Surewicz Włodzimierz), Przegl. papiern., 1957, 13, № 11, 344—350, XLIII (польск.; рез. русск., англ.)

Рассмотрены технология произ-ва, свойства и применение хим. древесной массы, полуцеллюлозы и целлюлозы с высоким выходом (способы сульфатный, сульфитный и нейтральносульфитный). Описаны мало распространённые способы произ-ва полуцеллюлозы. Дан проект классификации волокнистых масс, пригодных для бумажной пром-сти на основании содержания в них лигнина и их выхода из древесины.

А. Хованская

**41837.** Делигнификация с помощью гидротропных растворов. II. Исследование гидротропных лигнинов. Тренар, Эмери (Delignification par les solutions hydrotropiques. II. Étude des lignines hydrotropiques. Traupard Ph., Eumery A.), Holzfor-schung, 1956, 10, № 1, 6—11 (франц.; рез. нем.)

Приведены результаты исследования лигнина (Л), изолированного гидротропным методом из древесины тополя. Описано осаждение и очистка Л, определены его физ. свойства, растворимость в различных р-телях, УФ- и ИК-спектры и хим. свойства (цветные р-ции, мол. вес., содержание метоксилов, карбонильных групп). Кондуктометрически установлен характер кислотности Л (фенольных гидроксидов и одной более сильной к-ты). Исследованиями подтверждена гомогенность препарата. Часть I см. РЖХим, 1957, 72998.

Ю. Вендельштейн

**41838.** Варка с гидротропными растворами. II. Связь между химическим строением гидротропных солей и их делигнифицирующим действием. Мигита, Накано, Хираи, Такацука (Migita Nobuhiko, Nakano Junzo, Hirai Seiya, Takatsuka Chiyoiko), Санъи гаккайси. J. Soc. Text. and Cellulose Ind. Japan, 1956, 12, № 9, 632—638 (японск.; рез. англ.)

Березовую и еловую древесину (Д) (в виде древесной муки) экстрагировали смесью спирта и бензола (1:2), затем варили с 9 гидротропными солями (конц-ии 15—35%) при 160° в течение 6 час.; березовая Д делигнифицируется легче еловой. Na-сульфонаты цимолола, бутилбензола, этилбензола и кислоты активнее делигнифицируют Д, чем  $n = \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$ ,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{SO}_3\text{Na}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{Na}$  и  $\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_3\text{Na}$  (перечислены в порядке убывающей гидротропности);  $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{SO}_3\text{Na}$  совсем не гидротропен. Способность делигнифицировать Д у алкилариловых солей больше, чем у солей алкилов, и возрастает в гомологах производных  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{Na}$  с увеличением кол-ва алкильных групп и кол-ва атомов С в них. Предварительная обработка Д водой при 160° значительно увеличивает делигнификацию Д при обработке ее гидротропными р-рителями.

Э. Тукачинская

**41839.** Полуцеллюлозы. Рункель (Halbzellstoffe. Runkel Roland O. H.), Allgem. Papier-Rundschau, 1957, № 22, 1120, 1122, 1124, 1126, 1129, 1131 (нем.)

Методы получения полуцеллюлоз (ПЦ) характеризуются сочетанием мягких хим. обработок, размягчающих древесину (Д), с механич. воздействиями, вызывающими разделение ткани на волокна. Выход волокна при этом увеличивается, улучшаются его механич. свойства и сохраняются гемицеллюлозы, благоприятно влияющие на размол и свойства бумаг. Широкое промышленное произ-во ПЦ относится к 1926 г. В США в 1945 г. было 10 з-дов, вырабатывающих 925 т ПЦ в сутки, в 1955 г. число з-дов возросло до 31, а выработка до 3890 т ПЦ в сутки. Произ-во ПЦ развивается быстро и в других странах. Около 15% от общей выработки ПЦ выпускается в беленом виде. Для произ-ва ПЦ используют лиственные породы Д, так как их переработка легче по сравнению с Д хвойных. Д лиственных легче делигнифицируется (небольшие кол-ва лигнина находятся в волокне) и волокно ее легче отбеливается. При получении ПЦ широко используют отходы лесной и деревообрабатывающей пром-сти. Получают собственно ПЦ (Halbzellstoff, Semichemical pulp) с выходом 70—90% или целлюлозу с высоким выходом (Hochausbeute verfahren, «high yield» pulp), выход небеленой целлюлозы ~ 65%, беленой 57—58%, или хим. древесную массу (Chemische Schleiferei, «chemigroundwood») выход 75—80%. Для произ-ва перечисленных полуфабрикатов применяют нейтр. сульфитный метод (в США — NSSC), холодный щел. метод (выход 88—92% для лиственных пород бука, тополя). ПЦ пригодна для отбели. Последний способ применяют при произ-ве хим. древесной массы, используя вместо дефибраторов шайбовые дезинтеграторы и древесину

в виде щелы, а также кислый сульфитный с применением магниевого и аммониевого оснований. Приведены схемы аппаратуры, используемой при непрерывных процессах произ-ва ПЦ, в частности схема «Пандия» и внешний вид этой установки.

А. Закощиков

41840. Полуцеллюлоза. Мигита (Migita Nobuhiko), Нихон догэй катаку кайси, J. Agric. Chem. Soc. Japan, 1956, 30, № 10, A111—A115 (японск.)

41841. Изучение фракционного состава и свойств лигнина, выделенного из лиственной древесины гидротропным методом. Громов В. С., Одинцов П. Н., Тр. Ин-та лесохоз. проблем. АН Латв.ССР, 1957, 12, 91—100

Путем ступенчатой варки осиновой древесины с гидротропным р-ром (36%-ный р-р ксилосульфоната натрия) получены три различные фракции лигнина (Л), отличающиеся растворимостью в щелочи, в бисульфитном р-ре и других р-рителях, а также содержанием функциональных групп (ОСН<sub>3</sub> и фенольных ОН-групп). Часть Л лиственной древесины отличается большой растворимостью, она не выпадает из варочного гидротропного р-ра при разбавлении его водой, труднее осаждается из щел. р-ра при подкислении, не выделяется из него СО<sub>2</sub>, легче растворяется при сульфитной варке. Эта часть Л является более низкомолекулярной. При сульфитной варке высушенных препаратов гидротропного Л растворяется ~ 30% Л, при варке свежесажженного Л растворяется > 70% его кол-ва, при варке неосажженного Л в сульфитный р-р переходит почти весь Л. Гидротропный Л содержит (в %) метоксильных групп 17,5—19,8 и фенольных гидроксильных групп до 2,95. Исследованием УФ-спектров выделенных фракций гидротропного Л подтверждена ароматич. природа всех трех фракций.

А. Хованская

41842. Отбелка сосновой древесной массы до максимальной белизны. Армстронг (Bleaching of pine groundwood to maximum brightness. Armstrong Noel), Tappi, 1956, 39, № 11, A194, A195 (англ.)

Максимальная белизна сосновой древесной массы (ДМ) достигается при двухступенчатой отбелке (1 N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, II Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) после предварительной обработки ДМ CaCl<sub>2</sub> (1% и 10%) или более дорогим триполифосфатом (0,5% и 5%). При промывке конц-ия снижается до 2,8%, но затем увеличивается до 14,0%. Конц-ия Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в первой ступени отбелки 3,5%, рН 10—11,0, т-ра ~ 30°, добавляется 0,05% MgSO<sub>4</sub> и 6% Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> (42° Bé), конц-ия массы 10%. Перед второй ступенью отбелки конц-ия массы снижается до 3%, т-ра повышается до 80°, добавляется 0,5% триполифосфата натрия, рН 6,3—6,5. Затем прибавляется 4% гидросульфита натрия. В конце второй ступени рН 5,6—6,1. Стоимость хим. реагентов и пара составляет около 26 долларов на 1 т сухой массы.

А. Закощиков

41843. Отбелка древесной массы. Кронин (Groundwood bleaching. Cronin Howard J.), Tappi, 1956, 39, № 7, A129—A131 (англ.)

Данные о развитии и о современном состоянии способов отбелки.

Л. Михеева

41844. Отбелка древесной массы гидросульфитом. Спарроу (Bleaching groundwood with hydrosulphite. Sparrow D. B.), Tappi, 1956, 39, № 7, 486—489 (англ.)

См. также РЖХим, 1956, 66781.

Л. Михеева

41845. Особенности нового отбельного завода Brown's Co. Эване (Brown's new bleach plant has many interesting points. Evans John C. W.), Paper Trade J., 1957, 141, № 7, 44—49 (англ.)

Применена 4-ступенчатая схема отбелки крафт-целлюлозы: обработка р-ром гипохлорита натрия с допол-

нительной отбелкой Cl<sub>2</sub> при 3%-ной конц-ии массы; обработка щелочью при 12%-ной конц-ии массы и две отбелки ClO<sub>2</sub> при 12%-ной конц-ии массы; обработку (удаление остатков ClO<sub>2</sub>) в конце этой стадии отбелки проводят введением в р-р SO<sub>2</sub>. Приведены технологич. схема процесса отбелки, схема очистки воды и схема получения ClO<sub>2</sub>.

Л. Михеева

41846. Влияние хлора в растворах двуокиси хлора на отбелку целлюлозы. Рапсон, Андерсон (The effect of chlorine in chlorine dioxide solutions for bleaching pulp. Rapson W. H., Anderson C. B.), Tappi, 1957, 40, № 5, 307—311 (англ.)

Сульфитную и сульфатную целлюлозы (Ц) (30 г) после высушивания в течение 1 часа при 95° в виде 6%-ной водн. суспензии, содержащей 5,44 г KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> и NaOH до рН ~ 6, обрабатывали р-ром ClO<sub>2</sub>; ClO<sub>2</sub> вводили в кол-ве 1% или 2,64% активного Cl на вес. Ц; р-р Cl<sub>2</sub> добавляли в таком кол-ве, чтобы ввести 0—1% активного Cl от веса Ц; отбелку проводили 3 часа при 70°, Ц промывали, обрабатывали SO<sub>2</sub>, промывали и сушили, после чего определяли вязкость (В), растворимость в 7,14%-ном р-ре NaOH при 100° (3 часа) и белизну. В жидкости после отбелки определяли активный Cl<sub>2</sub>. Установлено, что в условиях, особо благоприятных для отбелки Ц ClO<sub>2</sub> и не благоприятных для отбелки Cl<sub>2</sub> (рН 6), примеси Cl<sub>2</sub> в р-рах ClO<sub>2</sub> до 25% не вызывают заметного понижения В или повышения растворимости в щелочи отбеленной Ц; примесь Cl<sub>2</sub> свыше 25% приводит к понижению В и повышению растворимости в щелочи отбеленной Ц. Небольшие примеси Cl<sub>2</sub> в ClO<sub>2</sub> несколько повышают белизну Ц, примеси свыше 25% понижают. Р-ры ClO<sub>2</sub>, получаемые в произ-ве, не могут содержать более 15% примеси Cl<sub>2</sub> (если Cl<sub>2</sub> не добавляют специально), поэтому такие р-ры можно без опасения применять для отбелки Ц.

Ю. Вендельштейн

41847. Смоляные затруднения при отбелке березовой сульфитной целлюлозы. Лидбю, Стокман (Hartssvärigheter vid blekning av björksulfittmassa. Lidby Per Olof, Stockman Lennart), Svensk papperstidn., 1957, 60, № 23, 878—882 (шведск.; рез. англ., нем.)

При произ-ве белевой сульфитной целлюлозы для бумаги, с добавлением 20 об.% березы к древесной щепе, возникают значительные смоляные затруднения в последней стадии отбелки и в сушильной части машины. Отбелку производят обычным 3-ступенчатым способом: хлорированием, обработкой щелочью и гипохлоритом Ca, с последующей промывкой к-той. Исследовано влияние дополнительной обработки щелочью перед хлорированием и менее детально обработка ClO<sub>2</sub> вместо хлорирования. В полностью отбеленных образцах целлюлозы определяли «лишковую смолу», в-ва, экстрагируемые ацетоном, степень белизны и вязкость (Tappi). Результаты исследования показали, что обработка щелочью незначительно изменяет содержание экстрактивных в-в и вязкость, но значительно уменьшает кол-во «лишней смолы» с ~ 75 мг до ~ 25 мг после обработки 1% NaOH на вес целлюлозы, при обработке в течение 1 часа при 20° и повышает белизну (с 87 до ~ 90,5 GE после обработки в течение 1 часа при 20° 3% NaOH от веса целлюлозы). Аналогичные результаты получены при обработке ClO<sub>2</sub> вместо хлорирования, но в этих условиях обработка значительно понижается содержание экстрактивных в-в.

Ю. Вендельштейн

41848. О перекисной отбелке сульфитной целлюлозы. Хентола, Хаккарайнен, Баклунд, Сихтола (On the peroxide bleaching of sulphite pulp. Hentola Yrjö, Hakkariainen Niilo, Backlund Carita, Sihtola Hannes), Papperi ja puu, 1957, 39, № 11, 501—508 (англ.; рез. финск.)



При перекисной отбелке сульфитной целлюлозы (СЦ), имеющей хлорное число по Роз 6,5 и белизну 62,7 GE, при расходе  $\text{Na}_2\text{O}_2$  1,5% от СЦ, белизна увеличивается на 6 GE, а при 5,0%  $\text{Na}_2\text{O}_2$  на 13—14. При обработке СЦ р-ром гипохлорита или хлорноватистой к-ты, содержащим 3% активного хлора, при последующей отбелке  $\text{Na}_2\text{O}_2$  с 2—3%  $\text{Na}_2\text{O}_2$  от веса СЦ достигается увеличение белизны на 18—19 единиц. После гипохлоритной предварительной обработки СЦ должна быть промыта водой, так как в противном случае белизна уменьшается на 2—4 GE единицы, а выход увеличивается на 1%. В конце перекисной отбелки в р-ре должно оставаться 0,2—0,3% неизрасходованной  $\text{Na}_2\text{O}_2$ . Наилучшими стабилизаторами являются силикат-Na (40° Bé) в кол-ве 5% и  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (0,06%). При уменьшении кол-ва стабилизатора увеличивается расход перекиси. А. Закощиков

**41849. Оборудование для производства сульфитной целлюлозы с высоким выходом.** Кол, Тодд (Instrumentation for high yield sulphite pulping. Cole E. J., Todd M., Paper Trade J., 1957, 141, № 8, 46—47 (англ.))

Приведены схемы технологич. процесса промывки, размола, сортировки сульфитной целлюлозы с высоким выходом. Указано расположение соответствующих контрольно-измерительных приборов. Л. Михеева

**41850. Контроль с помощью измерения окислительного потенциала при хлорировании целлюлозы. Непрерывный автоматический контроль добавления хлора в первой ступени отбелки измерением окислительного потенциала.** Симор (Oxidation potential control of pulp chlorination. Continuous automatic control of chlorine addition in the first stage of bleaching with oxidation potential. Seymour George W.), Tappi, 1957, 40, № 6, 426—428 (англ.)

Половина всей целлюлозы (Ц) для хим. переработки отбеливается хлором в первой ступени отбелки. Правильная дозировка хлора определяет равномерность и высокое качество готовой Ц и стоимость отбелки. Исследование кинетики отбелки показало, что в первые 5 мин. расходуется ~90% заданного хлора и наиболее целесообразен контроль дозировки именно в этот промежуток времени. Для автоматич. контроля и регулирования подачи хлора в башни для первой ступени отбелки предлагается использовать измерение окислительно-восстановительных потенциалов. Для этого в линию с отбеливаемой массой включается пара электродов (платиновый электрод — нормальный каломельный электрод), измеряющих окислительно-восстановительный потенциал. Показания прибора автоматически управляют вентилем, подающим в смеситель перед башней хлорную воду. Величина потенциала зависит только от соотношения  $\text{HClO}$  к  $\text{ClO}^-$  в р-ре, не зависит от разбавления массы водой, от т-ры и давления в системе, содержащей газообразный хлор. Точность автоматич. дозировки  $\pm 1,25\%$  от расходуемого кол-ва хлора. А. Закощиков

**31851. Исследования по химии целлюлозы из джута.** Макмиллан (Problems of research in the chemistry of jute cellulose. Macmillan W. G.), Indian Textil. J., 1957, 67, № 798, 338—343 (англ.)

Обзор. Библ. 11 назв. Л. Михеева

**41852. Некоторые химические свойства  $\alpha$ -целлюлозы Канадской пихты.** Снайдер, Таймелл (Some chemical properties of balsam fir alpha-cellulose. Snyder J. L., Timell T. E.), Svensk papperstidn., 1955, 58, № 24, 889—893 (англ.; рез. шведск.)

См. также РЖХим, 1957, 70234

**41853. Молекулярный вес природных целлюлоз.** Таймелл (Molecular weight of native celluloses. Timell T. E.), Svensk papperstidn., 1957, 60, № 22, 836—842 (англ.; рез. шведск., нем.)

Определение степени полимеризации 22 образцов целлюлозы (Ц) из различных материалов показало, что мол. вес природной целлюлозы мало изменяется в самых различных растительных тканях и наблюдаемые различия объясняются, возможно, тем, что в процессе выделения Ц, несмотря на все принятые меры предосторожности, все-таки происходит в незначительной мере деполимеризация Ц. Получены значения мол. веса для хлопка, ваточника (*Asclepias syriaca*) и конопли ~10 500, для капока, льна, джута и рами 9000—10 000, для Ц лиственных пород древесины 7500—9000 и для целлюлозы хвойных пород 7300—9300. Мол. веса находили по значениям характеристик вязкости для р-ров целлюлоз и нитроцеллюлоз, а также методом рассеяния света.

А. Закощиков

**41854. К дискуссии о структурных формах целлюлозы, выделяемой из сильно разбавленных растворов.** Дольмеч (Zur Diskussion der aus hochverdünnten Celluloselösungen regenerierbaren Strukturformen. Dolmetsch Hans), Svensk papperstidn., 1957, 60, № 2, 50—55 (нем.; рез. шведск., англ.)

Дискуссия автора с Фрей — Вислингом и Мейером (см. РЖХим, 1957, 62209), сделавшими ряд возражений по вопросу структуры целлюлозы, регенерированной из технич. и сильно разб. р-ров.

Ю. Вендельштейн

**41855. Определение степени полимеризации целлюлозы по вязкости в медно-аммиачном растворе.** Асаока, Судзуки, Кудо, Корё кагаку дзасси. J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 2, 161—166 (японск.)

Степень полимеризации (СП) различных целлюлоз (Ц) (природная Ц; регенерированные Ц, напр., Ц для шинного корда, искусств. и штапельного волокна; гидролизованная Ц; окисленные Ц) определяют по вязкости р-ров целлюлозы: (а) в к-те Mitchell'a (Industr. Engng. Chem., 1946, 38, 983) и (б) в медно-аммиачном р-ре (I). Высказано предположение, что при определении вязкости по способу (б) получаются более низкие значения СП, вследствие различия формы молекул в указанных р-рах. При применении I (23,6 г Cu и 185 мл  $\text{NH}_4\text{OH}$  на 1 л) получают значения СП, хорошо совпадающие с значениями, полученными по способу (а), особенно для природных целлюлоз.

Э. Тукачинская

**41856. Деструкция целлюлозы водным раствором едкого натра при 170°.** Корбетт, Ричардс (The degradation of cellulose by aqueous sodium hydroxide at 170°. Corbett W. M., Richards G. N.), Svensk papperstidn., 1957, 60, № 21, 791—794 (англ.; рез. шведск., нем.)

При обработке хлопковой целлюлозы (Ц) 0,5 н. р-рами NaOH при 170° происходит распад по длине молекулы с образованием в-в с меньшей степенью полимеризации, типа гидроцеллюлоз, как это происходит и при кислотном гидролизе Ц. Причиной такого расщепления молекул являются только гидроксильные ионы щелочи, так как спец. опыты показывают, что следы кислорода и наличие ионов железа не оказывают заметного действия на расщепление молекул. При изучении методом хроматографии состава продуктов распада Ц под действием водн. р-ров NaOH при 170°, сравнительно с составом продуктов, образующихся при действии 0,5 н. NaOH при 100° на гидроцеллюлозы, отмечено сходство образующихся в том и другом случаях растворимых продуктов. Главными продуктами являются D-глюкозосахариновая и молочная к-ты, выход которых зависит от т-ры обработки, а также муравьиная и уксусная к-ты, выход которых мало меняется с т-рой и другими факторами.

А. Закощиков

41857. Изучение маннана древесной целлюлозы. Часть I. Выделение «маннана» из  $\beta$ - и  $\gamma$ -целлюлоз и состав их сахаров. Косидзима, Тати (Studies on mannan in wood pulp. Part I. Isolation of «Mannan» from  $\beta$ - and  $\gamma$ -cellulose and their sugar composition. Koshijima Tetsuo, Tachi Isamu), Bull. Agric. Chem. Soc. Japan, 1957, 21, № 4, 253—257 (англ.)

Из облагороженной целлюлозы (Ц) были выделены фракции  $\beta = \text{Ц}$ , из жесткой сульфитной  $\text{Ц} - \gamma = \text{Ц}$ . Из  $\beta = \text{Ц}$  выделить чистый маннан (М) не удалось. Наиболее богатая М фракция содержала 40% М. М из  $\beta = \text{Ц}$  при полном гидролизе образовал маннозу, глюкозу и ксилозу в соотношении 10:15:0,8. Степень полимеризации этой фракции 150 (как и у исходной  $\beta = \text{Ц}$ ). Фракция М из  $\gamma = \text{Ц}$  содержала ~ 50% М. При гидролизе этой фракции получены те же указанные три сахара в соотношении 9:1:10. Степень полимеризации 80. А. Закошиков

41858. Изучение сернистого эфира целлюлозы, сравнительно с камедью красных морских водорослей. Кацуура (Katsuura Kakuji), Koré karaku dzassi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 8, 1062—1064 (японск.)

41859. Метод определения степени замещения и степени чистоты карбоксиметилцеллюлозы. Боучек (Metoda stanovení stupně substituce a stupně čistoty karboxymethylcelulose. Bouček Jiří), Textil (Ceskosl.), 1957, 12, № 12, 464—466 (чешск.)

41860. Карбоксиметилловые эфиры целлюлозы и их применение в народном хозяйстве. Финкельштейн М. З., Жигач К. Ф., Могилевский Е. М., Тибилова Т. А., Малинина А. И., Тр. Моск. нефт. ин-та, 1957, вып. 20, 67—92. Обзор. Библ. 16 назв. А. Н.

41861. Водорастворимые эфиры целлюлозы в качестве связующих в литейном деле. Мурен (Water-soluble cellulose ethers as binders for foundry purposes. Morén Rolf), Gjuteriet, 1957, 47, № 8, 157—165 (англ.; рез. нем., франц.)

Водорастворимые эфиры целлюлозы метил- и Na-карбоксиметилцеллюлозы начали применять в литейном деле в период второй мировой войны в качестве вяжущих средств для песка. Наиболее благоприятные результаты получены с этилкарбоксиметилцеллюлозой, употребляемой вместе с синтетич. смолами, напр. меламиновыми, в процессе формования.

Д. Кантер

41862. Фракционирование отработанного сульфитного щелока посредством ионообменной смолы. Бернтссон, Самуэльсон (Fractionation of sulfite waste liquor by means of ion exchange. Berntsson Svante, Samuelson Olof), Svensk papperstidn., 1957, 60, № 10, 388—391 (англ.; рез. шведск., нем.)

Отработанный сульфитный щелок вначале пропускают через колонку с катионной смолой в Н-форме для удаления ионов Са, а затем через анионную смолу в сульфатной форме, которая удерживает низкомолекулярные сульфоновые к-ты. Обработанный таким образом щелок, содержащий слабые к-ты, высокомолекулярные сульфоновые к-ты и неэлектролиты пропускают через слабо основную смолу в форме свободного основания. Карбоновые к-ты поглощаются смолой, а затем их элюируют в виде отдельной фракции  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Бариевые соли осаждают при добавлении спирта. Выделенные к-ты состоят главным образом из летучих и альдоновых к-т. Ионообменный метод применим для извлечения альдоновых к-т, конц-ия которых в исходном щелоке составляет ~ 7 г/л.

Л. Михеева

41863. Переработка и применение таллового масла. Жубранская (Przerób i zastosowanie smoleju. Zubrańska Walentyna), Przegl. papiern., 1957, 13, № 1, 24—28 (польск.)

Отмечена необходимость максим. использования таллового масла для увеличения экономичности процесса сульфатной варки. Состав таллового масла (содержание жирных к-т, смоляных и неомыляемых в-в) меняется в зависимости от климатич., географич. условий и других факторов. Рассмотрены вопросы развития технологии переработки, оборудования и контрольно-измерительной аппаратуры, принятой в разных странах. Е. Гурвич

41864. Побочные продукты производства сульфатной целлюлозы и их использование. Кахила (Sulfaattiselluloosateollisuuden sivutuotteiden käyttömahdollisuksista. Kahila Seppo), Paperi ja puu, 1956, 38, № 9, 457—461 (фин.; рез. англ.)

В качестве побочных продуктов сульфатцеллюлозного произ-ва рассмотрены талловое масло, сульфатный скипидар и в-ва, получаемые на их основе. Некоторые выделенные или полученные в-ва ( $\beta$ -ситостерин, прогестерон, тестостерон, кортизон, аллоцимен, мирцен, сульфоксид) нашли применение в пром-сти. М. Белецкая

41865. Использование отработанного тепла. Вальтер (Waste heat recovery. Walter Leo), Indian Pulp and Paper, 1956, 11, № 5, 244—248 (англ.)

Приведена схема использования тепла паров сдувок и регенерации  $\text{SO}_2$  в произ-ве сульфитной целлюлозы, а также схема регенерации тепла при сульфатном произ-ве целлюлозы. Л. Михеева

41866. О непрерывной варке. Мадсен (O ciągłym gotowaniu. Madsen Fritz), Przegl. Papiern., 1957, 13, № 1, 1—3 (польск.)

Описана 4-трубчатая установка Пандия, состоящая из питателя, трубчатой части (диам. 305—1657 мм, длина 3,3—12 м, объем их 0,4—16,5 м<sup>3</sup>) и разгрузочного приспособления. Нормальное давл. 12 ат, максим. 18 ат. На этой установке может вырабатываться масса для произ-ва изоляционных волокнистых плит, полуцеллюлоза для произ-ва гофрированного картона и др. В зависимости от требуемого качества продукции продолжительность варки 5—60 мин. Приведено описание действующей установки в Осака (Kanzaki Paper Mill, Япония), вырабатывающей писчую, печатную и тароупаковочную бумагу. Установка работает по моносульфитному способу; полученная масса после следующей 3-ступенчатой отбелкой доводится до 83—84% степени белизны. Е. Гурвич

41867. Опыт внедрения автоматизации в целлюлозно-бумажное производство. Малышкин К. Н., Шулькин Г. И., Бум. пром-сть, 1957, № 4, 18—22. Приведены схемы автоматич. контроля основных параметров сульфитноцеллюлозного произ-ва. Л. Михеева

41868. Определение перманганатного числа целлюлозы автоматическим титрованием. Бошан (The automatic titration of pulp permanganate numbers. Beauchamp Albert J.), Tappi, 1957, 40, № 5, A167—A170 (англ.)

Приведена и описана схема нового прибора для автоматич. титрования перманганатного числа целлюлозы. Прибор пригоден для работы в производственных условиях. Он снабжен электронной лампой с последовательной регулировкой до конечной точки титрования, при которой источник света выключается. Точность определений вполне удовлетворительная.

Д. Кантер

41869. Опыт внедрения контрольно-измерительных приборов и автоматизации на сульфитцеллюлозном заводе Светогорского комбината. Малышкин К. Н.,



В сб.: Автоматика и новая техн. в произ-ве сульфит. целлюлозы. М.—Л., Гослесбумиздат, 1957, 122—139

Перечислены приборы для автоматич. контроля варки, автоматизации сдувок, автоматизации в отбельном цехе, для контроля работы кислотных башен, паровожекторной установки, сушильного цеха. Указаны способы управления ими. А. Хованская

**41870. Химические методы анализа целлюлозы. Оландер** (Kemiska analysmetoder på cellulosao mråden. Alander Paul), Papperi ja puu, 1956, 38, № 9, 429—434 (шведск.; рез. англ., финск.)

Обзор существующих методов анализа целлюлозы, необходимость их унификации и описание методов используемых Центральной аналитической лабораторией Финского И-та целлюлозы и бумаги, взамен устаревших. Библ. 58 назв. М. Белецкая

**41871. Новое в исследовании тонковолокнистой части древесной массы. Гизе, Линк** (Neue Erkenntnisse bei der Erforschung des Feinstoffs im Holzschliff. Giese E., Link D.), Zellstoff und Papier, 1957, 6, № 9, 269—279 (нем.)

Мелочь, прошедшая тонкое сито классификатора при фракционировании древесной массы (ДМ), по Брехту состоит из тонковолокнистой части «Schleimstoff» или слизистой массы и «Mehlstoff» или мелкозернистой массы. Влияние их на свойства ДМ различно. Для разделения мелкозернистой от тонковолокнистой разработана новая методика, основанная на изучении суммарных свойств мелочи по скорости ее седиментации при центрифугировании. Описана методика проведения испытания и приведены результаты исследования. Установлено, что на свойство ДМ решающее влияние оказывает свойства мелочи — ее тонкость, зависящая от присутствия «Schleimstoff». Так, напр., при изменении тонкости этой части с 36,7 до 97,6 см<sup>2</sup>, по седиментационному способу, разрывная длина ДМ повышалась с 1810 до 4360 м при колебаниях кол-ва мелочи в пределах 30—47,1%. Тонковолокнистая часть влияет также и на начальную прочность бумаги во влажном состоянии, что имеет большое значение для работы бистроходных машин. С. Иванов

**41872. Применение стеклянного электрода для измерения pH в целлюлозобумажной промышленности. Шмидт, Вейхельт** (Die Anwendung der Glaselektrode bei der pH-Messung in der Zellstoff- und Papierindustrie. Schmidt H., Weichelt Ch.), Zellstoff und Papier, 1957, 6, № 12, 365—367 (нем.)

Измерение pH имеет особо большое значение при варках, отбелке целлюлозы и при проклейке бумаги. Приведены значения pH при разных процессах. Вследствие присутствия почти во всех производственных пробах окислителей и восстановителей из всех методов определения pH для целлюлозно-бумажного произ-ва применим только стеклянный электрод, который должен обладать большой прочностью. Испытан потенциометр со стеклянным электродом, изготовленным из нового сорта стекла (состав не указан), обладающего повышенной электропроводностью и большой хим. устойчивостью, по сравнению с обычным стеклом. Сравнительное измерение pH различных р-ров тремя методами показало, что новый потенциометр обеспечивает получение значений pH с точностью до 0,05 pH. А. Закопчиков

**41873. О тонкой части древесной массы. Гизе, Линк** (A facsiszolat finomanyag-tartalmának ismeretéhez. Giese E., Link D.), Pápiripar, 1957, 1, № 5—6, 83—92 (венг.; рез. нем., русск.) См. РЖХим. 1958, 41871.

**41874. Процесс дефибрирования и его рационализация. Шварцштайн** (Procesz scierania drewna i jego

usprawnienie. Szwarcsztajn Edward), Przegl. papiern., 1956, 12, № 1, 325—330 (польск.)

Рекомендуется для получения массы высокого качества (волокно эластичное, длинное) при относительно незначительной жирности помола и незначительном содержании мелкой части пользоваться крупнозернистым камнем, повышение т-ры > 65° и конц-ия > 2% не улучшает качества массы. Приведена теория дефибрирования по Клемму. Сделано заключение, что для всех дефибреров, дающих массу удовлетворительного качества, значение коэф. первичного истирания (K) должно быть ≤ 1. Качество массы с дефибрера типа «Европа» большой производительности неудовлетворительно, так как у него K > 1. Приведены таблицы, сопоставляющие работу и характеристики дефибреров различных конструкций. Е. Гурнич

**41875. Метод определения содержания мелочи древесной массы в сульфитных целлюлозах и его использование. Ллойд** (A method for estimating the groundwood fines content of sulphite pulps and its application to mill control. Lloyd H. E.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1956, 57, № 3, 288—291 (англ.)

При изготовлении газетной бумаги оборотную воду с бумагоделательных машин с целью снижения безвозвратных потерь волокна часто направляют в целлюлозные потоки. Содержание древесной массы в сульфитной целлюлозе определяют окрашиванием целлюлозных отливок р-ром солянокислого фторглюцина и сравнением степени окрашивания с эталоном. Метод позволяет контролировать и регулировать добавки древесной массы в целлюлозу. М. Белецкая

**41876. Микроскопическое различие полуцеллюлозы и химической древесной массы. Нейман, Херб** (Beitrag zur mikroskopischen Unterscheidung von Halbzellstoff und chemischem Holzschliff. Neumann Fritz, Herb Kläre), Das Papier, 1957, 11, № 17—18, 391—396 (нем.; рез. англ., франц.)

Различие между полуцеллюлозой и древесной массой при помощи хим. средств и цветных р-ций микропрепаратов невозможно. При хим. обработке стволов древесины и последующем их дефибрировании, часть волокон разрывается таким образом, что образуются длинные фибриллы. Так как такие фибриллы обычно отсутствуют при размоле щепы в произ-ве полуцеллюлозы, то они могут служить признаком для различия этих полуфабрикатов. Приведены многочисленные микрофотографии различных волокнистых материалов — полуцеллюлозы и хим. древесной массы. С. Иванов

**41877. Сопоставление метода определения степени провара целлюлозы по Роз с методами Кунга, Бьёркмана, Зибера и острандским. Май, Пальчевский** (Porównanie metody oznaczania stopnia roztworzenia wg Roe z metoda Künga, Björkmana, Siebera i ostrandzka. Maj Janusz, Palczewski Tadeusz), Przegl. papiern., 1957, 13, № 10, 319—320, XXXIX (польск.)

Степень провара целлюлозы (Ц) в ПНР обычно определяют методами Кунга, Бьёркмана и Зибера. Метод Кунга применяют лишь для нормальной жесткой сульфитной Ц, метод Бьёркмана — для мягкой сульфитной Ц, метод Зибера — для сульфатной Ц. Метод Роз применим для Ц различного назначения с различным (большим и малым) содержанием лигнина; он отличается большей степенью точности (в четыре раза выше, чем метод Зибера), простотой и легкостью проведения. Аппаратура стеклянная. Преимуществом его является возможность одновременного определения кол-ва хлора, потребного на отбелку Ц. Рекомендуются также острандский метод. Е. Гурнич

**41878. Спектрофотометрическое определение лигнина в натронной целлюлозе. Бланд** (Spectrophotomet-

ric determination of lignin in eucalypt soda pulp. Bland David E.), Proc. Austral. Pulp and Paper Ind. Techn. Assoc., 1956, 10, 287—295. Discuss., 295—297 (англ.)

Приведены результаты спектрофотометрич. определения лигнина (Л) в натронной целлюлозе (Ц) из эвкалипта. Экстинкция (Э) определена при длине волны 300 мμ пяти Ц (с различным содержанием Л), диспергированных в H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>. Показано, что Э р-ров повышается со временем, максимально между 1 и 99 час. с момента смешивания Ц с к-той, причем это относится в большей степени к Ц с большим содержанием Л. Показана зависимость Э от содержания Л. Метод является дополнением к хим. методу анализа и наиболее применим при низком процентном содержании Л или в случаях малого кол-ва образца, содержащего большие кол-ва Л. А. Сафьян

41879. Состояние и перспективы развития бумажной промышленности Китайской Народной Республики. Фотеев С. П., Бум. пром-сть, 1958, № 1, 27—30

Выпущено в 1952 г. почти 600 тыс. т (~ 1 кг на душу населения) бумаги и картона, из них ~ 60% этого кол-ва выработано ф-ками и ~ 40% — кустарными предприятиями. Произ-во бумажной продукции с 1953 по 1957 г. составило ~ 1230 тыс. т. Выпуск бумаги на душу населения 2,1 кг. По плану второй пятилетки намечено выпустить в 1962 г. до 2500 тыс. т в год, к концу третьей пятилетки (в 1967 г.) до 3700 тыс. т. Произ-во бумаги 3,8 кг на душу населения. Указано оборудование, предусмотренное для выпуска целлюлозно-бумажной продукции, и приведены данные о росте научно-технич. кадров. А. Хованская

41880. Производство бумаги в Пакистане. Кроккер (Paper making in Pakistan. Crocker H. E.), Paper Making, 1956, 75, № 2, 35, 36, 55 (англ.)

История развития бумажной пром-сти Пакистана с момента ее организации (с 1947 г.). М. Белецкая

41881. Настоящее и будущее бумажной промышленности. Омстед (The paper industry today and tomorrow. Olmsted George, Jr), Chem. Engng Progr., 1957, 53, № 4, 163—165 (англ.)

В настоящее время общее потребление различных сортов бумаги и картона в США 30,6 млн. т (~ 197 кг на душу населения), в 1976 г. оно должно достигнуть 60 млн. т. Приведены данные о потреблении отдельных сортов бумаги и картона, о потребности типичных хим. реагентов для бумажной пром-сти и о перспективах ее развития. Л. Михеева

41882. Производство бумаги в 1957 г. Стивенсон (Forecast of 1957. Paper production. Stevenson Louis T.), Paper Mill News, 1957, 80, № 16, 64, 66, 68, 70 (англ.)

Приведены данные о предполагаемом и фактич. произ-ве газетной бумаги, бумажного и строительного картона в 1956 г. в США, и возможном произ-ве в 1957 г. с учетом мощностей (при 6-дневной рабочей неделе), рационализации произ-ва, внутреннего потребления и экспорта. Ю. Вендельштейн

41883. Целлюлозно-бумажная промышленность Японии. Синода (Shinoda Ryo), Kōgō kaгаку дзас-си, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 8, 867—870 (японск.)

41884. Системы производства на бумажных фабриках. Аридт (Die Fertigungsorganisation in Papierfabriken. Arndt Hans Kleine), Das Papier, 1958, 12, № 1—2, 25—34 (нем.)

41885. Некоторые наблюдения при производстве промышленных и технических бумаг. Уилтшир (Some observations on the manufacture of industrial and technical papers. Wiltshire W. A.), World's

Paper Trade Rev., 1957, 148, № 13, 1049—1050, 1056, 1058, 1062, 1067 (англ.)

Даны определения промышленных и технич. бумаг. Рассмотрены вопросы: подбора сырья, контроля его качества, качества готовой продукции, контроля производственных процессов и работы машин, проведения исследовательских работ, организации и управления произ-вом, а также сбыта продукции. С. Иванов

41886. Бумага, изготавливаемая из широколиственных пород древесины, и осахаривание древесины. Йонэдзава (Yonezawa Yasumasa), Мокудзай корё, Wood Ind., 1956, 11, № 113, 22—26 (японск.)

41887. Размол коротковолокнистой целлюлозы. Сойка (Refining short-fibered pulp. Soyka George E.), Paper Mill News, 1957, 80, № 19, 53, 56, 58 (англ.)

В целях разработки условий размола целлюлозной массы, позволяющих наиболее целесообразно использовать короткое волокно, изучен размол полуцеллюлозы из твердой осиновой древесины в мешалке (импеллер), с 5800 об/мин, в шаровой мельнице, в раффинере (Claffin) и ролле Валлея. При размоле в шаровой мельнице применялись шары диам. 18,9 мм, покрытые с поверхности резиной. При разработке волокна в первых трех аппаратах его укорачивания не происходит. Для каждого вида размолы имеет оптимальная конц-ия (напр., в шаровой мельнице 1,25—3%, раффинере 2,75—5,25%). При размоле всеми описанными способами получено волокно, дающее бумагу одинакового качества. А. Закопчиков

41888. Факторы, определяющие прочность бумаги во влажном состоянии. Марута, Ямамото, Кагаку, Chemistry (Japan), 1956, 11, № 11, 53—57 (японск.)

41889. Водородная связь как фактор, изменяющий результаты непрерывного определения влажности бумаги. Каянне, Хольминг (Hydrogen bonding as an uncertainly factor in continuous moisture determination of paper. Kajanne Paavo, Hollming Aarne), Paperi ja puu, 1957, 39, № 10, 465—470 (англ.)

Показания приборов при непрерывном измерении влажности полотна бумаги изменяются от наличия в бумаге (Б) наполнителей (напр., TiO<sub>2</sub> имеет диэлектрич. постоянную 114, более близкую постоянной воды — 80, чем сухой целлюлозы — 10), рН массы, присутствия электролитов, влажности окружающей среды и т. д. Изучение влияния водородных связей, образующихся между водой и древесиной или целлюлозой, показало, что водородными связями соединяются с Б примерно первые 4,5% влаги, поглощаемой Б, чему отвечает резкое изменение в ходе кривой «влажность целлюлозы — диэлектрическая постоянная». Большие кол-ва воды удерживаются капиллярной конденсацией. Калориметрич. определения энергии связи первых 4,5% влаги дали значения 3—4 ккал/моль, что соответствует энергии водородных связей. Влияние образующихся водородных связей на результаты непрерывного определения влажности полотна Б на бумажной машине объясняется неодинаковой влажностью Б с двух сторон. На поверхности листа Б, соприкасающейся с поверхностью сушильных цилиндров, влажность Б часто снижается < 4,5% и определение диэлектрич. постоянной всего листа является средним из значений, неодинаково изменяющихся при изменении средней влажности листа. А. Закопчиков

41890. Свойства турбулентного потока, его влияние на хлопьеобразование и формование бумажного полотна и значение для конструкции напускного устройства. Часть III. Мардон, Мер (Die Eigenschaften der turbulenten Strömung, ihr Einfluss auf Flockulation und Blattbildung und ihre Berücksichtigung bei der Konstruktion von Stoffaufläufen. Teil III. Mardon I., Meer W. van der), Wo-



chenbl. Papierfabr., 1956, 84, № 23, 951—952, 954—956, 958; № 24, 1011—1015 (нем.)

Приведено объяснение явления флокуляции и причин его возникновения с точки зрения современной гидродинамики. Рассмотрены проявления хлопьеобразования в потоке массы на всем протяжении прохождения его от напорного ящика до прессовой части бумагоделательной машины, возникновения его в выпускном отверстии (губе) напорного ящика и проявления его последствий на сеточном столе. Описаны различные, современные конструкции выпускных отверстий (величина, форма). Описание дополнено многочисленными схемами и рисунками. Часть II см. РЖХим, 1957, 64920.

**41891. Влияние волокнистых полуфабрикатов на печатные качества бумаги. Грант** (Influența semifabricatelor fibroase asupra capacității de tipărire a hîrtiilor. După referatul dr. J. Grant), Celuloză hîrtie, 1957, 6, № 9, 304—310 (рум.; рез. русск., нем., франц., англ.)

Рассмотрено влияние сульфитной целлюлозы (Ц) из хвойной древесины, сульфатной и крафт-Ц из лиственной древесины, крафт-Ц и моносульфитной Ц из соломы, массы из соломы, полученной хим.-мех. путем, крафт-Ц из багассы, эспарто и камыша на характеристики печатной бумаги: деформацию при увлажнении, пылимость, прозрачность, проникновение печатных красок, передачу красок, чувствительность к механич. давлению. Дана сравнительная характеристика указанных материалов в зависимости от их свойств. Лучшими характеристиками отличается Ц из эспарто, худшими — Ц из соломы. А. Хованская

**41892. Технологический процесс и оборудование для нанесения поверхностных полиэтиленовых покрытий на бумагу. Бернхардт** (Polyethylene extrusion coating equipment design and operation. Bernhardt Ernest C.), Paper Ind., 1956, 37, № 10, 943; Tappi, 1956, 39, № 6, 366—370 (англ.)

Дано описание способа нанесения полиэтиленовых покрытий фирмой Du Pont de Nemours and Co. Для поверхностных покрытий бумаги расход полиэтилена в США составлял на 1954 г. ~ 6500 т, на 1955 г. ~ 14000 т. Е. Гурвич

**41893. Отделка на каландрах бумаг с поверхностным покрытием альгинатами натрия. Бартлетт, Боннано** (Calender applications with sodium alginates. Bartlett H. W., Bonnano A. D.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1955, 56, № 11, 115—118 (англ.)

Бумаги (Б) покрывают Na-солью альгиновой к-ты (торговое название низковязкого Na-альгината kelgin XL) или же смесью ее с другими в-вами (напр., смолами, крахмалом и др.) в сильно разбавленном состоянии, с последующей обработкой Б на каландрах; в зависимости от композиции смеси Б может быть придана водо-кислото-жиронепроницаемость и другие свойства. Поверхность таким образом полученной Б отличается исключительно большой однородностью. Такая Б обладает хорошими печатными свойствами. Е. Гурвич

**41894. Нанесение сухих поверхностных покрытий на бумагу в электростатическом поле. Риф** (An electrostatic process for applying dry coatings on paper. Reif R. B.), Tappi, 1955, 38, № 10, 607—609 (англ.)

Нанесение пигментирующих и связующих в-в в распущенном состоянии на бумажное полотно производят электростатич. методом. Преимуществом его является отсутствие воды, различных р-рителей и возможность получения мелованных бумаг разнообразного характера. Таким способом могут быть получены металлизированные бумаги, микалентные, копировальные, парафинированные и ряд других. Дано опи-

сание установки, характера работы на ней, технологич. процесса и видов применяемых пигментирующих и связующих в-в. Е. Гурвич

**41895. Обработка водными растворами полиакрилат натрия дисперсий целлюлозы. Охаси, Ито, Симидзу, Судзуки** (Ohashi Kuma, Ito Hiroo, Simizu Shoji, Suzuki Shigenari), Korō Kagaku dzasshi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 8, 999—1001 (японск.)

**41896. Микроорганизмы в бумажном производстве. Хант** (Evaluation of paper mill biocides. Hunt George), Tappi, 1955, 38, № 9, A176—A178 (англ.)

Кислород, т-ра, pH среды и питательная среда (в данном случае целлюлоза) определяют присутствие микроорганизмов на бумагоделательной аппаратуре. Добавки хлора снижают содержание микроорганизмов. Хлор в кол-ве 7,5 ч. на 1 млн. снижает содержание микроорганизмов до 0 в течение 2 час., таким оно остается в течение 4—6 час., возрастая затем к концу суток. Е. Гурвич

**41897. Поведение типографской краски и бумаги при печати. Мартен** (Le comportement de l'encre et du papier pendant l'impression. Martin Gérard), Papeterie, 1955, 77, № 11, 737, 739, 741, 743, 745, 747, 749, 751, 811, 813, 815, 817, 819, 821, 823 (франц.)

Для получения хорошей печати и ярких иллюстраций рекомендуется применять прочные мелкопористые сорта бумаги с большой фильтрующей способностью. Этим требованиям удовлетворяют лишь мелованные бумаги, приготовленные с помощью возможно более легких минер. в-в со строго определенным составом и формой частиц и соответствующего связующего. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 32709.

Н. Рудакова

**41898. Особенности технологии производства высокозольной типографской бумаги. Волкова Т. П., Цзаочжи гун-е**, 1957, № 10, 27—29 (кит.)

Перевод. См. РЖХим, 1957, 64924.

**41899. Исследование химического состава папиросных бумаг. Сингх, Бисвас** (Chemical examination of cigarette tissue paper. Singh Baljit, Biswas B.), Indian Pulp and Paper, 1957, 12, № 4, 205—207 (англ.)

Исследован хим. состав ряда папиросных бумаг. Ни в одном случае не обнаружено часто указываемого высокого содержания наполнителей (до 30—40% CaCO<sub>3</sub> от веса бумаги). Содержание золы в индийских образцах изменялось в пределах 15,2—23,3%, в импортных 4,9—12,7%, содержание целлюлозы соответственно 56,0—80,0% и 78,6—86,7%; пентозанов 5,2—11,5% и 7,1—9,3%, α-целлюлозы 74,4—92,7 и 78,2—86,8%; извлекаемых спиртом-бензолом 3,6—6,6% и 1,8—2,5%; лигнина ни в одном образце не обнаружено. Очень велико кол-во в-в, растворимых в холодной и горячей воде (соответственно 8,3—20,9 и 9,0—27,9%); растворимых в 1%-ном р-ре щелочи 28,30—51,6%. А. Закощиков

**41900. Об упаковочной бумаге. Сайто, Дзайрё сикэн**, J. Japan. Soc. Test. Mater., 1956, 5, 33, 359—361 (японск.)

**41901. Применение и действие добавок при размоле, в частности растительных слизей типа маниогалактана. Вульч, Шуберт** (Einsatz und Wirkung von Mahlzusätzen unter besonderer Berücksichtigung der Pflanzenschleime vom Typus der Mannogalaktane. Wultsch F., Schubert K.), Wochenbl. Papierfabr., 1957, 85, № 23, 902—904, 906—908, 910, 912 (нем.)

Отмечено положительное действие на качество бумаги (Б) растительных в-в типа маниогалактана (МГ). В качестве таких в-в в США применяют камедь рожкового дерева). Добавление при размоле МГ гидратирует размалываемое волокно и позволяет полу-

чать прочные, но в то же время пористые, эластичные Б. В частности, применение МГ позволяет широко применять целлюлозу из лиственных пород без ухудшения прочности Б. Увеличение прочности Б при размоле в присутствии МГ достигает 6—30%. МГ дает максим. эффект при применении в кол-ве 1% от волокна. Лабор. данные подтверждены полупромышленными опытами.

А. Закощиков

41902. Глицерин в производстве лощеной, жиронепроницаемой и пергаментной бумаг. Дик (Glycerine in glassine, greaseproof and parchment. Dyck A. W. J.), Paper Ind., 1957, 38, № 11, 947—948 (англ.)

Глицерин является наиболее пригодным пластификатором в произ-ве указанных бумаг, используемых для упаковки пищевых продуктов, особо чувствительных к запаху. Отмечается возможность применения глицерина при размоле (напр., бумажного брака) и в качестве добавок к полуцеллюлозам. Л. Михеева

41903. Покрывания слоистые и клеящие. Андерсон (Solvent coating, laminations, and pasting. Anderson W. E.), Tappi, 1955, 38, № 8, 148A—150A (англ.)

Рассмотрено применение для поверхностных покрытий бумаги производных целлюлозы (нитроцеллюлозы, ацетилцеллюлозы, этилцеллюлозы) поливинила и его сополимеров. Описаны методы нанесения пленок и покрытий на бумагу. Многослойные бумаги получают склеиванием бумаги с бумагой, бумаги с фольгой, фольги с фольгой. Свойства изделий зависят от склеивающих материалов. В качестве связующего и покрытий в последнее время применяют полиэтилен.

Е. Гурвич

41904. Связующие, улучшающие свойства бумаги и связывание волокон. Суонсон (Beather adhesives and fiber bonding—the need for further research. Swanson John W.), Tappi, 1956, 39, № 5, 257—270 (англ.)

Обзор (за период 1949—1955 гг.) по вопросу использования различных клеящих добавок (камедей, производных целлюлозы, гемицеллюлоз, крахмалов, модифицированных крахмалов, синтетич. смол) в бумажном произ-ве и адсорбции волокнами этих добавок. Библи. 215 назв. См. также РЖХим, 1957, 73013.

М. Белецкая

41905. Водные дисперсии поливинилацетата в бумажном производстве. Мартен (Les dispersions aqueuses d'acétate de polyvinyle dans l'industrie du papier. Martin Gérard), Papeterie, 1956, 78, № 5, 347, 349, 351, 353—354; № 6, 411—413, 415, 417—418; № 7, 493, 496—499; № 8, 569, 571; № 9, 615—617; № 10, 688—689, 691, 693 (франц.)

Обзор работ в области использования указанных дисперсий и их торговые названия. Библи. 23 назв. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 6296.

Н. Рудакова

41906. Применение смол и термопластов в производстве бумаг с покрытием и специальных сортов бумаги. Бедюно (L'emploi des résines et des plastiques synthétiques dans la fabrication des papiers couchés et des papiers spéciaux. Beduneau H.), Rev. prod. chim., 1956, 59, № 1225, 188—189, 191—193 (франц.)

Полиамидные смолы (главным образом продукты конденсации жирных к-т из растительных масел с диаминами (напр. этилендиамин) придают бумаге непроницаемость к парам воды, устойчивость к маслам (минер. и растительным), щелочам, к-там, свету,  $O_2$  воздуха и образуют блестящие и гибкие (без добавления пластификаторов) пленки; особенно ценны смеси полиамидных смол с продуктами конденсации эпихлоргидрина с бифенолами (повышенная твердость и устойчивость к р-рителям и старению). Приведены также свойства фенольных смол, меламинамочевин-

ных, алкидных, силиконовых и др. Применение НК и СК ограничено некоторыми их свойствами (легкая окисляемость, клейкость, высокая вязкость р-ров, невозможность применения в расплавленном состоянии), однако высокая механич. прочность, водо- и газонепроницаемость покрытий позволяют применять различные комбинации циклизованных и хлорированного каучуков, сополимеров полибутена с небольшими кол-вами олефинов, полиизобутена, неопрена и сополимеров бутадиена с акрилонитрилом для изготовления упаковочных материалов. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 73013.

Ю. Вендельштейн

41907. Влияние влажности картона на процесс производства и качество толя. Войцеховский (Wpływ wilgotności tektury na proces produkcji i jakości papy dachowej. Wojciechowski Fryderyk), Przegl. papiern., 1957, 13, № 1, 14—15 (польск.)

Влажность (В) толевого картона, должна быть строго регламентирована. По немецким нормам В должна равняться 10%, по польским 7%, обычная В картона после картоноделательной машины составляет от 5 до 7%. Повышенная В ухудшает впитывающие свойства и равномерность пропитки. В связи с чем рекомендуется перед пропиткой сушка картона в сушильных шкафах с уменьшением В приблизительно на 3% и последующая пропитка распылением. Таким образом достигается увеличение скорости пропитки до 1800 м<sup>2</sup>/час. Большое значение имеет также относительная В воздуха, так, при относительной В 40—55—65—75—85% В картона будет соответственно 8—9,2—9,8—12,4 и 15%.

Е. Гурвич

41908. Факторы, обуславливающие производство картона высшего качества для стереотипных матриц. Коломей (Factorii care condiționează fabricarea cartonului pentru matrite de stereotipie de calitate superioară. Colomei L.), Celuloză hirtie, 1957, 6, № 9, 299—303 (рум.; риз. русск., нем., франц., англ.)

Производство картона высокого качества может быть обеспечено при условии подбора соответствующего сырья и вспомогательных материалов, необходимого оборудования и надлежащей технологии. А. Х.

41909. Отделка древесно-стружечных плит. Штегер, Оберлейн (Finishing wood chipboard. Steeger J., Oberlein A.), Timber Technol., 1957, 65, № 2221, 573—575, 587 (англ.)

Рассмотрены общие требования, классификация различных методов отделки и оборудование, применяемое при этом. Перечислены синтетич. смолы, применяемые при отделке плит разного назначения. А. Закощиков

41910. Способ получения строительных плит из еловой коры. Ламперт (Verfahren zur Herstellung von Bauplatten aus Fichtenlohe. Lampert Helmut), Zellstoff und Papier, 1957, 6, № 3, 80—83 (нем.)

Отработанную еловую кору (ЕК) после экстракции из нее дубильных в-в (при сжигании ее тепловой эффект равен  $\sim 1/2$  теплотворной способности бурого угля) используют для получения строительных плит. ЕК содержит 11,5% дубильных в-в; после экстракции 2,5—3% (при влажности отработанной ЕК 15%). ЕК из батареи экстракторов, с влажностью 75% и т-рой  $\sim 65^\circ$  передают транспортером в запасный бункер, рассчитанный на суточную производительность и изолированный для сохранения т-ры ЕК. Из бункера ЕК подают в ролл с каменными дисками (из отходов кремния или корунда) диам. 400 мм, 450 об/мин (окружная скорость 9 м/сек), расстояние между дисками 0,1 мм. Конц-ия суспензии 4%, степень размола 18—20° ШР; при длине ЕК  $\sim 10$  мм и мощности 12 квт производительность 200 кг/час, при длине  $\sim 40$  мм и мощности 10 квт 90 кг/час. Перед размолом ЕК пропускают через магнитный барабан для удаления возможных Fe-примесей. Из ролла масса поступает с по-



мощью насоса в чаны (емк.  $\leq 20 \text{ м}^3$ ) с мешалками, к массе прибавляют 2% эмульсии битума и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до pH 4—5; через мерник массу передают в форму и отливают под вакуумом  $0,5 \text{ кг/см}^2$  и одновременно уд. давл.  $10 \text{ кг/см}^2$ . Процесс отливки и обезвоживания продолжается 3—4,5 мин. для плиты толщиной 11 мм и плотностью  $0,48 \text{ кг/дм}^3$ ; последующее холодное прессование проводят 3—4,5 мин. при уд. давл.  $10 \text{ кг/см}^2$  и одновременном вакууме  $0,5 \text{ кг/см}^2$ , после чего плита содержит 60% влаги и поступает в сушильный канал с различными, строго регулируемым климатич. зонами для устранения поверхностных напряжений; качество плит улучшают также применением верхнего сита с частичной нагрузкой  $0,15 \text{ кг/см}^2$ . Затем плиты подвергают тепловой обработке 2 часа при  $160^\circ$ , после чего опрыскивают водой, складывают штабелями на 24 часа и обрезают. Физ. свойства получаемых плит: плотность  $0,45\text{—}0,5 \text{ кг/дм}^3$ , прочность на изгиб  $35 \text{ кг/см}^2$ , прочность на растяжение  $6,8 \text{ кг/см}^2$ ; после хранения 24 часа под водой привес 25%, утолщение от набухания 5%; теплопроводность (при влажности 5,5%)  $0,0454 \text{ ккал/м час град}$ ; способность спрессовываться (в %) при  $20^\circ$ : при  $6 \text{ кг/см}^2$  8,7, при  $12 \text{ кг/см}^2$  15,60; при  $140^\circ$ : при  $6 \text{ кг/см}^2$  11,50, при  $12 \text{ кг/см}^2$  21,40.

Ю. Вендельштейн

**41911. К вопросу огнеустойчивости волокнистых плит.** Вежбицкий (Zagadnienie palności płyt włóknistych. Wierzbicki A.), Przegl. papiern., 1956, 12, № 4, 119 (польск.).

Сопоставлены огнеустойчивости пористых волокнистых плит, которым приданы свойства огнеустойчивости, с плитами асбесто-цементными. Указанными плитками были выложены внутри два деревянных дома. При горении их через 10 мин. наружная т-ра стен домика, выложенного волокнистыми плитами, была  $75^\circ$ ; для асбесто-цементных плит она равнялась  $140^\circ$ . По истечении 15 мин. дом с асбесто-цементными плитами загорелся, а с волокнистыми плитами лишь незначительно дымил. Следовательно изоляционные волокнистые плиты не являются абсолютно огнеустойчивыми, при условии придания им таковой, но они тормозят быстрое распространение огня.

Е. Гурвич

**41912. Пригодность рафинеров Хауга в свете новейших исследований.** Кикевич (Przydatność młynów Hauga w świetle ostatnich badań. Kikiewicz Zbigniew), Przegl. papiern., 1955, 11, № 12, 356—364, 369—370 (польск.; рез. русск., англ.).

Установлен оптимальный режим работы рафинера на древесной массе. При жирности помола массы в  $40^\circ \text{ ПР}$ , разрывная длина равна 2000 м, производительность рафинера при этом 4 т в сутки. Наилучший эффект размола достигается при 14%-ной конц-ии. Рафинер Хауга требует тщательного ухода. Е. Гурвич

**41913. Обезвоживание бумажного полотна на отсасывающих ящиках.** Телепнев А. Н., Соколов Н. Н., Бум. пром-сть, 1957, № 3, 5—7

Установлено, что при определенных технологич. условиях существует оптимальная отсасывающая ширина ящиков, соответствующая эффективному времени обезвоживания бумажного полотна. Эффективное время обезвоживания определяется следующей ф-лой:  $t_{\text{эф}} = 226 K' \mu g / V \bar{p} \ln T_k / T_n \cdot 10^{-6}$  сек, где:  $K'$  — эмпирич. коэф. в  $\text{м}^2/\text{кг/сек}$ , характеризующий сопротивление бумажной массы обезвоживанию и зависящий от физ.-хим. свойств массы;  $\mu$  — динамич. коэф. вязкости воды в  $\text{кг-сек/м}^2$ ;  $g$  — вес абсолютно-сухого бумажного полотна в  $\text{г/м}^2$ ;  $\bar{p}$  — величина вакуума в мм вод. ст.;  $T_n$  — начальная сухость в  $\text{кг/кг}$ .  $T_k$  — сухость, соответствующая пределу сжимаемости бумажной массы при данной величине вакуума в  $\text{кг/кг}$ . Величина  $T_k$  может быть

определена эмпирич. ф-лой:  $T_k = a \cdot p^e$ , где:  $a$  и  $e$  — эмпирич. коэф.;  $p$  — величина вакуума. Л. Михеева

**41914. Регулирование температуры, обезвоживание и тепловой баланс сушильной части бумагоделательной машины.** Бауман (Temperaturregulierung, Entwässerung und Wärmehaushalt von Papiermaschinentrockenpartien. Baumann H.), Wochenbl. Papierfabr., 1956, 84, № 18, 731—735 (нем.).

Рассмотрены основные факторы, обуславливающие стабильность работы сушильной части бумагоделательной машины; приборы и устройства, обеспечивающие регулирование т-ры сушильных цилиндров, подвод пара в них, удаление из них конденсата и регенерация тепла последнего.

М. Белецкая

**41915. Применение «горячих» прессов в сушильной части бумагоделательных и картоноделательных машин.** Новиков Н. Б., Бум. пром-сть, 1957, № 4, 13—14

Обзор. Библ. 8 назв.

Л. Михеева

**41916. Сукна бумагоделательной машины.** Бенко (Mokri pustovi u papirnoj industriji. Benko Stanek), Tekstil, 1957, 6, № 6, 509—523 (сербо-хорв.; рез. нем., англ., франц.).

Описаны требования, предъявляемые к сукну (С), роль С в произ-ве бумаги и процессе произ-ва С, начиная с ткачества. Обсуждены использование, обслуживание, износ и разрыв С, а также замена шерсти другим волокном, особенно найлоном, добавка 15—25% которого к основе повышает долговечность С на 40—60%.

А. Вавилова

**41917. Соединение сушильных сукон бумагоделательных машин.** Ренье (Des jonctions sur machines a papier des feutres sécheurs livrés non-circulaires. Régnier Cl.), Papier, carton et cellulose, 1955, 4, № 5, 81—84 (франц.); 84—86 (англ.); 49 (рез. исп.).

Увеличение ширины бумагоделательных машин затрудняет применение на них бесконечных сукон. Отсюда появилась тенденция применять сукна с свободными концами, скрепляя их между собою. Существуют следующие способы скрепления концов сукна: 1) концы накладывают один на другой и скрепляют тремя рядами особых стальных расклепываемых скрепок, защищенных от коррозии; этот способ позволяет очень быстро скреплять сукна. 2) Концы сукон скрепляют склеиванием наложенных в нахлестку концов сукон особым клеем, выпускаемым фирмой Etablissements Régnier (Франция), склеенную поверхность прогревают. Шов после склейки до пуска машины должен быть выдержан сутки для полного схватывания клея. 3) Скобки ставят рядами на две особые ленты, которые по длине соответствуют ширине сукна и которые пришивают к концам сукна со стороны, прилегающей к сушильным цилиндрам. Скрепление осуществляют пропусканием последовательно через все скобки обоих концов сукна тонкого тросса, или проволоки, покрытой пластмассой. Концы сукна с пришитыми лентами и скобками заготавливают заблаговременно. Описанные способы позволяют в случае необходимости удлинить сукна до любых размеров.

М. Нагорский

**41918. Влияние структуры сукна на работу бумагоделательной машины и срок службы сукна.** Питерс (The effect of felt design on paper machine operation and felt life. Peters I. H.), Tappi, 1956, 39, № 8, 575—580 (англ.).

Испытаны 16 образцов мокрых прессовых сукон, отличающихся друг от друга номером пряжи, структурой, весом  $1 \text{ м}^2$  и плотностью. Сырое полотно бумаги в определенных стандартных условиях пропускали через мокрый вальцовый пресс между двумя образцами сукна определенной влажности и сравнивали между

собой содержание влаги в бумаге и сукнах. Сделан вывод, что для уменьшения влажности бумажного полотна при мокром прессовании целесообразно применять более плотные сукна с большим весом 1 м<sup>2</sup> из тонкой высокосортной пряжи.

С. Иванов  
41919. Электрооборудование бумагоделательных фабрик и автоматическое управление. Мацуока, Дэнки кэйсан, 1957, 25, № 8, 1310—1315, 1322 (японск.)

41920. Контрольно-измерительная аппаратура и автоматическое управление [в целлюлозно-бумажной промышленности]. Карино, Сипа гикёси, J. Japan. Techn. Assoc. Pulp and Paper Ind., 1957, 11, № 7, 421—423, 443 (японск.)

41921. Акватель — новый влагомер для бумаги. Харт, Галли (The aquatel — a new moisture meter for paper. Hart J. A., Gallay W.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1957, 58, № 3, 195—200 (англ.)  
Дано описание прибора «акватель», предназначенного для быстрого определения влажности бумаги (Б). Приведены опытные данные, полученные при применении этого влагомера для измерения влажности непрерывно движущегося бумажного полотна, неподвижного полотна и отдельных проб Б в лаборатории. Показано на кривых соотношение между содержанием влаги и электропроводностью различных сортов Б. Отмечено влияние толщины листа, его отдели, т-ры и пр. на электропроводность Б. Прибором можно измерять влажность Б в пределах 3—10% с точностью ±0,2% на бумагоделательной машине и с более высокой точностью в отдельных образцах.

Ю. Вендельштейн  
41922. Приборы для испытаний упаковочной бумаги и древесины. Хирамацу, Дзайрё сикэн, J. Japan Soc. Test. Mater., 1956, 5, № 33, 383—386 (японск.)

41923. Испытание бумаги. Андерссон, Бергстрём (Provning av papper. Andersson Olle, Bergström Jan), Tekn. tidskr., 1957, 87, № 7, 129—134; Tekn. ukebl., 1957, 104, № 16, 315—320 (шведск.)

Рассмотрены основные методики испытания бумаг в свете современных к ним требований.

М. Нагорский  
41924. Точность испытания качества целлюлозы и бумаги. Мейтон (Precision of pulp and paper testing. Maton Gilbert L.), Tappi, 1956, 39, № 5, A148—A151 (англ.)

Установлена необходимость усовершенствования ряда операций отдельных определений и уточнения формулировок в инструкциях к стандартным методам Tappi.

М. Белецкая  
41925. Контроль при помощи pH в производстве бумаги. Кастро (El control del pH en la fabricación del papel. Castro Federico de), Rev. industr. y fabr., 1956, 11, № 120, 462—464 (исп.)

Рассмотрены области применения метода определения pH в произ-ве бумаги.

М. Нагорский  
41926 К. Технический контроль в производстве целлюлозы. I. Химический контроль. Ред. Боржик (Technická kontrola pri výrobe buničiny. I. Chemická kontrola. Red. Bofisek Rudolf. Bratislava, SVTL, 1956, 376 s., il., 23.75 Kčs) (словацк.)

41927 П. Способ пропитки целлюлозных материалов соединениями меди, медь которых химически связывается с целлюлозой. Боттоме (Process of impregnating cellulosic materials with copper in chemically bound relation with the cellulose. Bottoms Robert Roger) [National Cylinder Gas Co.] Пат. США 2749256, 5.06.56

Патентуется способ повышения невосприимчивости материалов, содержащих целлюлозу (Ц), к различным

органич. агентам ее разложения [напр., к грибам, бактериям, насекомым, червям как морским, так и живущим в почве, в особенности к плесени вида *Chaetomium globosum* (C. g.)] введением в Ц хим. связанной с ее молекулами Си; целлюлозный материал пропитывают р-ром формиата Си (I) с расчетом на удержание Ц 0,01—2% Си (обычно 0,1—1%). Си хим. связывается с молекулами Ц путем нагревания пропитанного материала до т-ры не ниже 100° и не выше т-ры разложения материала, напр., не выше 200° (обычно в пределах 100—125° или 100—150°), паром под давлением, причем хим. связанная Си должна составлять ≥ 0,005% от веса сухого целлюлозного материала (обычно 0,05—0,4%). В частности, патентуется обработка I хлопчатобумажного материала (ХМ), древесины (пропитку проводят 1,5—4%-ным р-ром I в вакууме) и бумаги (Б) (обработку проводят в стадии размола), а также обработанные Си материалы. Исследования показывают, что пропитка р-ром I не препятствует гниению Ц и в этом случае Си легко извлекается из обработанного материала, напр. 4%-ным р-ром NH<sub>4</sub>OH; только после обработки при 100—150° происходит хим. связывание Си и проявляется ее активность против микроорганизмов и насекомых. Кол-во хим. связанной Си находится в прямой зависимости от содержания аморфной Ц в материале. Аналогичная обработка ацетатом или пропионатом Си не дает положительного эффекта. Обработанные указанным способом ХМ (ткань, пряжа, нити и т. п.) можно окрашивать без потери их устойчивости к гниению, причем прямые красители плохо поглощаются обработанным ХМ, крашение проводят красителями для модифицированной Ц. Можно обрабатывать I уже окрашенный ХМ. Обработанный I ХМ не вызывает раздражения при соприкосновении с кожей. Можно обрабатывать непосредственно древесную щепу (ДЩ) и затем подвергать ее сульфитной или сульфатной варке или пропитывать Ц в стадии размола и нагревать готовую Б. Примеры. а) В камере с помещенным в нее стволом южной сосны поддерживают 30 мин. вакуум 700—725 мм, камеру наполняют под вакуумом 2%-ным р-ром I, поддерживают 3 часа давл. 12,6 атм, р-р I выдавливают, устанавливают на 15 мин. вакуум 675 мм и обрабатывают 4 часа паром при 121° (1,05 атм). Обработанный ствол содержит в заболони 0,91% Си (от веса сухой древесины) и устойчив к гниению. б) К 2%-ному водн. р-ру HCOON прибавляют при размешивании избыток основного карбоната Си и фильтруют; р-ром I пропитывают хлопчатобумажное полотно, отжиманием на вальцах оставляют 70% поглощенного р-ра, сушат на воздухе, обрабатывают 30 мин. паром в автоклаве при 1,05 атм, причем к концу обработки первоначальная зеленая окраска переходит в рыжевато-коричневую; обработанный материал содержит 0,82% Си (на сухое в-во) и после испытания на устойчивость к C. g. в соответствующей питательной среде при 30° и 93%-ной относительной влажности воздуха в течение 14 дней не обнаруживает понижения прочностей, в то время как необработанный I образец в тех же условиях совершенно разрушается. Подобные результаты получают при ускоренном испытании на светопогоду (постоянное смачивание и высушивание при облучении УФ-светом). На обработанном образце не наблюдается роста *Aspergillus niger*. При закапывании в почву необработанный образец полностью теряет прочность через 3 недели, обработанный I полностью сохраняет прочность через 9 недель экспозиции. Аналогичные результаты получают после обработки мерсеризованных изделий. в) ДЩ пропитывают р-ром I до поглощения 1% Си (на сухую ДЩ), сушат на воздухе и обрабатывают 1 час паром при 1,05 атм,



промывают водой до нейтр. р-ции и подвергают сульфатной варке и нейтр. сульфитной варке. Б из сульфатной Ц содержит 0,89% Cu, из сульфитной 0,84 Cu, причем оба образца совершенно устойчивы к С. г., в то время как Б из необработанной I ДЩ совершенно разрушается. г) В процессе размола сульфатная Ц обработана I до поглощения 1% Cu (на сухое в-во); полученная Б частично обработана в автоклаве при 121°, частично оставлена без обработки: на образце, не обработанном в автоклаве, также как и вообще не обработанном I наблюдается сильный рост С. г., на обработанном в автоклаве не заметно следов роста. Аналогичные результаты получают с нейтр. сульфитной Ц. Ю. Вендельштейн

**41928 П.** Способ обработки растительных волокнистых веществ. Зейферт (Verfahren zum Aufschluß von Pflanzenfaserstoffen. Seifert Karl). Пат. ГДР 13085, 23.04.57

Растительные в-ва обрабатывают при нагревании дикарбонильными соединениями, которые частично можно заменять или разбавлять другими р-рителями, напр. спиртами или диоксаном, особенно в присутствии гидролизующих в-в, напр. HCl. В качестве реактивов применяют ацетилацетон, бензоилацетон, дибензоилметан, ацетоуксусный эфир или ацетонилацетон. После разбавления реакционной массы водой и упаривания выпадают производные лигнина указанных в-в, а остающаяся в виде волокон, совершенно свободная от лигнина целлюлоза не нуждается в отбелке. Пример. 1 вес. ч. сосновых опилок нагревают с 8-кратным кол-вом ацетилацетона и 1 вес. ч. HCl (уд. в. 1,15) 1,5 часа на водяной бане, фильтруют, остаток промывают ацетоном или CH<sub>3</sub>OH, получая белую волокнистую массу. Фильтрат разбавляют большим кол-вом воды, извлекают эфиром и продукты конденсации diketонов сильно упаривают, причем колич. выпадает ацетилацетонлигнин. Аналогично обрабатывают другие породы деревьев, напр. бук, дуб и ель. Ю. Вендельштейн

**41929 П.** Способ превращения влажной волокнистой метилцеллюлозы в быстро растворяющийся порошок. Кёлер, Шерф (Verfahren zur Überführung feuchter, faseriger Methylcellulosen in Pulver von hoher Lösungsgeschwindigkeit. Köhler Rudolf, Scherff Werner) [Henkel & Cie. G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 952264, 15.11.56

Патентуемый способ осуществляют гомогенизацией готовой метилцеллюлозы (МЦ) с содержанием 50—70% воды под давлением в пластич. массу, которую размалывают в быстро вращающихся измельчающих аппаратах и суют полученный порошок в токе газа при перемешивании. Пример. МЦ, полученную р-цией щел. целлюлозы с CH<sub>3</sub>Cl и содержащую 1,7 CH<sub>3</sub>-группы на элементарное звено целлюлозы, промывают горячей водой, освобождая от NaCl; волокнистый материал, содержащий ~60% воды, прессуют при охлаждении в шнековом прессе (10—20°). Из пресса выходит гомог. пластич. материал в виде стержня, который размалывают в молотковой мельнице до частиц диам. ~0,5 мм. После высушивания получают порошкообразный материал, не требующий дальнейшей переработки, с весом 1 л 220—260 кг, проходящий через сита 10—40 (DIN). При замешивании с 30-кратным кол-вом воды через 15 мин. образуется гомог. р-р, пригодный, напр., в качестве связывающего в-ва в красках, применяемых для внутренней окраски. Ю. Вендельштейн

**41930 П.** Регенерация щелочи и серы из отработанных щелоков от производства целлюлозы по сульфитному и бисульфитному способу. Альборг, Седерквист (Återvinning av alkali och svavel ur avfallslutar vid cellulosaframställning med alkalisul-

fit respektive alkalibisulfid. Ahlborg N. K. G., Sederqvist K. N.) [Stora Kopparbergs Bergslags AB]. Шведск. пат. 155389, 24.07.56

По патентуемому способу регенерацию S и щелочи производят после выпаривания и сжигания щелоков до содового плава; при этом не образуется значительных кол-в тиосульфата; водн. р-р содового плава карбонизуют чистой или почти чистой CO<sub>2</sub> (I), не содержащей кислорода; обработку производят при атмосферном или повышенном давлении, причем сода и NaOH переводятся в NaHCO<sub>3</sub>, а большая часть сульфидной S отгоняется в виде H<sub>2</sub>S (II); смесь I и II затем освобождают от II обработкой р-ром сульфита Na или бисульфита Na, причем II взаимодействует с этими р-рами с образованием тиосульфата и других сернистых соединений, которые остаются в р-ре; I, освобожденный от II, возвращают в первую ступень, в которой отгоняется основное кол-во II. Полученный р-р содового плава, свободный от сульфидов, обрабатывают р-ром бисульфита Na и (или) сернистой к-той в водн. р-ре или SO<sub>2</sub> так, чтобы вся связанная I отгонялась и дальше использовалась для карбонизации, а полученный сульфитный или бисульфитный р-р применяют для изготовления варочного р-ра. Образовавшийся в процессе описываемой переработки р-р тиосульфатов вместе с упаренным щелоком направляют для регенерации хим. реагентов в сжигательную печь. М. Нагорский

**41931 П.** Способ выпаривания отработанных щелоков после сульфитной и (или) бисульфитной варки целлюлозного материала. Коллин (Methods in the evaporation of liquors obtained in the digesting of cellulosic materials with alkali sulphite and/or alkali bisulphite. Collin Harald Per) [Stora Kopparbergs Bergslags Aktiebolag]. Пат. США 2755168, 17.07.56

Для предотвращения накипи на стенках выпарных аппаратов (ВА) из солей Ca при выпаривании отработанных щелоков (ОЩ) (содержащих обычно 0,3—0,5 г/л CaO) после сульфитной и (или) бисульфитной варки с щел. основанием патентуется добавление сульфата щел. металла (I) в кол-ве 20—100% от кол-ва потерянной в процессе варки щелочи и нагревание до т-ры ≥120° под давлением для осаждения CaSO<sub>4</sub>. При выпаривании ОЩ в несколько стадий обработку I и нагревание проводят по пеньшей мере после 1-й стадии выпаривания. Чем выше т-ра, тем меньше продолжительность обработки и кол-во прибавляемого I; CaSO<sub>4</sub> выделяется в виде тонкого шлама и не осаждается на стенках аппаратуры. Однако в процессе выпаривания CaSO<sub>4</sub> частично переходит в р-р и может выделяться в одном из последних ВА; в таком случае ОЩ повторно нагревают под давлением для осаждения или фильтруют после 1-го нагревания. Для нагревания предпочтительно применяют острый пар; для сокращения разбавления ОЩ конденсатом пар при спуске давления направляют в аппарат с более низким давлением или используют выпускаемый пар в других стадиях произ-ва.

Ю. Вендельштейн

**41932 П.** Способ получения уксусной кислоты из черного щелока. Копенхейвер, Бигс, Баксли, Уайз (Sätt att utvinna ättiksyra ur svartlut. Copenhagen J. E., Biggs W. A., Baxley W. H., Jr, Wise J. T.) [Sonoco Products Co.]. Шведск. пат. 154985, 26.06.56

Черный щелок концентрируют до содержания 25—60% сухих в-в, предпочтительно до 25—40%, и подкисляют сильной минер. к-той для освобождения слабых органич. к-т жирного ряда, затем смесь экстрагируют метилэтилкетонем, уксусную к-ту отделяют от р-рителя. Отношение кол-в черного щелока и метил-

этилкетона составляет по объему от 1:1 до 1:2. Экстрагирование подкисленного щелока целесообразно производить метилэтилкетонам, насыщ. водой, предпочтительно бинарной азеотропной смесью, получаемой при отделении к-т от р-рителя. М. Нагорский

**41933 П.** Способ получения из сульфитных отработанных щелоков материала, особо пригодного в качестве связующего и склеивающего вещества для древесных продуктов, а также полученное по данному способу связующее вещество и древесные изделия на его основе. Ушман (Förfaringssätt för att av sulfittavfallsblut framställa ett material, särskilt lämpat som binde- och klistermedel för träprodukter jämte enligt sättet erhållet bindemedel och härmed framställda träprodukter. U s c h m a n n C.) [Cascades Plywood Corp.], Шведск. пат. 155152, 10.07.56

Сульфитный отработанный щелок (ОЩ) нагревают до т-ры кипения до испарения значительной части воды; затем в него добавляют едкую щелочь в кол-ве 5—15% от веса конц. ОЩ и фурфурол (I) в кол-ве до 15% и полученную смесь (в отсутствие фенола (II) или в-в, содержащих II) нагревают 5—30 мин., затем добавляют II в кол-ве  $\leq 10\%$ . По другому варианту II добавляют до, или одновременно с прибавлением I, предпочтительно в комбинации с добавкой кетона. ОЩ упаривают путем орошения им поверхности, нагретой до т-ры кипения щелока, или выше, после чего ОЩ стекает в приемник. ОЩ после добавления I нагревают 5 мин. и затем центрифугируют для отделения вязкого продукта р-ции. По второму упомянутому варианту кетон, например, ацетон или метилэтилкетон добавляют после нагревания жидкости с II и I. Помимо нагревания, р-ция между I, II и в-вами, входящими в ОЩ, может активизироваться подкислением ОЩ или добавкой до 1%  $\text{NH}_4\text{Cl}$  или до 0,5% резорцина. Соответственно описываемым процессам связующее в-во с термореактивными свойствами получают как продукт р-ции I с обработанным щелочью концентрированным ОЩ. Связующее в-во представляет при т-ре  $\sim 20^\circ$  жидкий, содержащий воду, р-р или пасту. В него можно добавлять II, резорцин,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  или  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . В данном случае связующее реагирует дальше с II. При смешении древесного материала с описанным связующим и формования при нагревании и давлении получают синтетич. древесные изделия. Пример: 54,4 кг сырого ОЩ нагревают и кипятят при атм. давл. 15 мин. При кипячении в него добавляют 2,72 кг  $\text{NaOH}$ , после чего кипячение продолжают еще  $\geq 5$  мин. Затем добавляют 2,75 кг II. Указанные условия (время обработки, т-ры и кол-ва) пригодны и при других вариантах; изменяют только последовательность добавления реагентов; кроме того, в случае описанного выше варианта добавляют еще ацетон. 8,72 кг полученного продукта смешивают с 54,5 кг воздушно-сухого древесного волокнистого материала. Полученную смесь формуют в плиты, которые прессуют при нагревании по обычной технологии. М. Н.

**41934 П.** Способ устранения смоляных затруднений в производстве бумаги (Fremgangsmåte til å hindre harpiksvanskeligheter ved papirframstilling) [Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler]. Норв. пат. 84884, 24.01.55

Целлюлозу (Ц), предназначенную для выработки бумаги, подвергают окислительной обработке в-вами, отщепляющими кислород, — предпочтительно перекисными соединениями, в присутствии щелочей, но в кол-ве, недостаточном для отбеливания. Эту обработку можно производить одновременно с размолом. Пример I: 100 кг сульфитной Ц в обычном роле при 4%-ной конц-ии смешивают с 0,5%  $\text{Na}_2\text{O}_2$  и 0,5%  $\text{NaOH}$ , считая на вес Ц, и размалывают в течение часа при  $50^\circ$ . После этого обрабатывают серноуксильным гли-

ноземом или к-той (нейтр-ция) и перерабатывают в бумагу. Пример II: 100 кг сосновой Ц помещают в котел при 3%-ной конц-ии, вместе с 1%  $\text{NaOH}$  и 1% пербората натрия. После хорошего перемешивания смесь оставляют на 1 час при  $70^\circ$ . Затем рН массы путем добавки к-ты или глинозема доводят до 7 и перерабатывают в бумагу.

М. Нагорский  
**41935 П.** Способ обработки целлюлозных материалов. Сакорнбут (Method of treating cellulosic materials. Sakornbut Songe S.) [Monsanto Chemical Co.], Пат. США 2769730, 6.11.56

Для придания устойчивости изделиям из древесины или пористого целлюлозного материала к воспламенению, действию грибов и насекомых пропитывают пористый материал водн. аммиачным р-ром соединенный Zn (напр. окиси, фосфата или бората Zn) (в последующем кол-ва даны в % на готовый р-н), содержащим 3—12% соединения Zn и 10—25%  $\text{NH}_3$ , высушивают и обрабатывают составом из углеводородов, напр. минер. масла, т. кип.  $110\text{--}220^\circ$ , 3—8% (предпочтительно 4—6%) хлорированного фенола, напр. пентахлорфенола, 8—20% (предпочтительно 12—16%) хлорированного углеводорода, напр. парафина или терфенила, содержащего  $\geq 40\%$ , предпочтительно  $> 50\%$  Cl, 3—10% (предпочтительно 4—6%) эфира  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , напр. крезилдифенилфосфата, и 0,1—2% микрокристаллич. нефтяного парафина. В качестве р-рителя можно применять алифатич. и ароматич. углеводороды или их хлоропроизводные, в качестве фунгицидов — хлорированные фенолы и крезолы или их смеси, в качестве эфиров  $\text{H}_3\text{PO}_4$  — трибутил-, триоктил-, тригексил-, трициклогексил-, три-(2-этилгексил)-, триамил-, трифенил-, трикрезил-, трибензил-, октилдифенил-, крезилдифенил-, фенилдикрезил- или бутилдиоктилфосфаты. В качестве целлюлозного материала применяют бумагу, прессованный картон и т.п. Пример: в 20%-ном водн. р-ре  $\text{NH}_4\text{OH}$  растворяют 10 вес.% фосфата Zn, р-ром пропитывают вафельный материал из *Pinus ponderosa*; после высушивания содержание соединения Zn  $\sim 4\%$ . Материал обрабатывают р-ром 75 вес.% минер. масла, 5% пентахлорфенола, 14,5% технич. хлорированного парафина, 5% крезилдифенилфосфата и 0,5% микрокристаллич. парафина. Стандартное испытание показало гидрофобность 73% и невоспламеняемость образца. Образец без предварительной обработки аммиачным р-ром, обработанный соединением Zn, показал гидрофобность 68,3% и воспламенился через 15 сек. Ю. Вендельштейн

**41936 П.** Копировальная бумага. Маттери [Нихон корасу кабусики кайся]. Японск. пат. 8313, 17.11.55

Патентуется добавление в бумажную массу в процессе ее размола металлич. порошка, напр. алюминиевого, в кол-ве 15%. Бумажную основу, приготовленную обычным способом, покрывают копировальным составом. Состав химич. покрытия (в %): нефтепродукты 40, анилиновый краситель 5, воск 40, металлич. порошок 10—15. Кроме алюминиевого можно использовать бронзовый порошок. А. Фрадкин

**41937 П.** Способ получения водостойкой бумаги.

Фишер (Process of producing moisture resistant coated paper webs. Fisher Harry C.) [The gardner Board and Carton Co.], Пат. США 2756164, 24.07.56

В процессе изготовления полотна бумаги или картона (по пат. США 2515340) с покрытием обрабатывают поверхность полотна на вальцах каландра пластифицирующим р-ром (ПР) (и красящим в-вом), содержащим кислотный катализатор (КК), с последующим нанесением состава, содержащего крахмал и реакционноспособную смолу, патентуется защита полированных вальцов от коррозии КК (напр.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) добавлением к ПР  $\text{NH}_4\text{OH}$  до рН ПР  $\geq 7$  и удалением  $\text{NH}_3$  в последующей операции. В качестве КК можно при-



менять оксалат, сульфат, фосфат  $\text{NH}_4$ , сульфат  $\text{Al}$ , дубильную к-ту и т. п.; в качестве в-ва, повышающего pH,— органич. основания, напр. триэтилоламин; качестве смолы применяют, напр., мочевиноформальдегидную смолу, содержащую 70% твердого в-ва и 30% воды, или меламиновую. Пример ПР: воды 950 л, хлорированного крахмала 32 кг, диспергированного или эмульгированного воска 2,7 кг,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  68 кг; к р-ру с pH < 6 добавляют 0,34—0,45 кг 28%-ного р-ра  $\text{NH}_4\text{OH}$ , причем pH ПР повышается до 7,8. При работе с указанным р-ром коррозия полированных валов не наблюдается в течение нескольких месяцев. Приведена аппаратная схема каландрирования по патентуемому способу. Ю. Вендельштейн

См. также: Произ-во бумаги 38560. Водостойкие бумаги 40871. Изделия из волокон 40449. Использование оборотных вод 40072. Влияние  $\gamma$ -излучения на целлюлозу 42173. Физ. св-ва эф. целлюлозы 42119. Токсичность дезинфицирующих в-в 40137. Растворимость  $\text{SO}_2$  в воде 40138. Уменьшение запахов на сульфатно-целлюлозных з-дах 40143. Обмуровка котлов целлюлоз. произ-ва 39989. Обработка и использование воды 40068, 40071. Определение кон-ции целлюлозы в трубопроводах 39918. Техника безопасности 40109.

## КРАШЕНИЕ И ХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Редакторы К. М. Маркузе, А. И. Матецкий

41938. Результаты испытания в белинии, крашении и мерсеризации хлопка некоторых разновидностей, выращенного группами по селекции хлопка (США). Урожай 1955 г. (Bleaching dyeing and mercerizing test results on some varieties of cotton grown by selected cotton improvement groups. Crop of 1955.—), Agric. Inform. Bull. U. S. Dept. Agric., 1956, № 167, 21 pp., ill.) (англ.)

Описаны методы испытания свойств хлопка по его поведению в белинии, крашении и мерсеризации и лабор. оборудование для проведения этих испытаний. Приведены таблицы результатов определения блеска волокна и пряжи, цвета пряжи неотбеленной, отбеленной, окрашенной в неотбеленном и отбеленном виде. О. Славина

41939. Топохимическое исследование процесса омыления ацетилованного хлопка. Зилахи, Освальд (Az acetilezett pamut elszappanosítási folyamatának topokémiai vizsgálata. Zilahy Márton, Oswald Loránd), Magyar tud. akad. Műsz. tud. oszt. közl., 1957, 24, № 1—4, 309—319 (венг.)

Проводилось ацелирование хлопчатобумажной пряжи уксусным ангидридом в присутствии хлорной к-ты в качестве катализатора до 36,55%-ного содержания ацетильных групп и последующее омыление в 0,1 М р-ре  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в течение 30, 45, 60, 150, 180 и 240 мин. Исследование показало, что процесс омыления протекает медленно: в течение 1-часового воздействия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  содержание ацетильных групп уменьшилось всего на 5,58%. В результате омыления уменьшается прочность на разрыв на 30—40%, повышается способность поглощать влагу и уменьшается способность изоляции. На среде частично омыленного и окрашенного прямыми и ацетатными красителями волокна ясно видна целлюлозная часть, окрашенная прямым красителем и неповрежденная часть ацетилцеллюлозы, окрашенная ацетатным красителем. Авторы на основе результатов экспериментов считают, что омыление начинается не на аморфных частях волокна, а на его поверхности и распространяется неза-

висимо от структуры волокна кольцеобразно во внутрь его. И. Фодиман

41940. Устойчивость к кислотам и щелочам частично ацелированных хлопчатобумажных тканей. Хонолд, Китинг, Ско (Acid and alkali resistance of partially acetylated cotton fabrics. Honold Edith, Keating Esmond J., Skau Evald L.), Text. Res. J., 1957, 27, № 5, 400—411 (англ.)

Устойчивость к к-там и щелочам частично ацелированных хлопчатобумажных тканей (ЧАХ) обуславливает возможность их технич. применения, напр., для фильтрации. Однако, при пропитывании ЧАХ р-рами, pH которых выходит за пределы 2,4—9,2, происходит их деацелирование. При исследовании шести образцов ЧАХ с содержанием ацетильных групп от 7,5 до 27,2% (считая на сухое в-во) или 8,1—37,4% (по отношению к ангидроглюкозным остаткам) найдено, что устойчивость к к-там и щелочам высокоацелированного хлопка (I) заметно больше, чем низкоацелированного (II), причем при содержании до 18% ацетильных групп влагопоглощение хлопка уменьшается на 0,3 моля воды на каждую ацетильную группу, а выше 18% это уменьшение составляет лишь ~0,05 моля. При деацелировании влагопоглощение увеличивается с большей скоростью, чем оно уменьшалось при ацелировании, так что при достижении полного деацелирования влагопоглощение оказывается выше, чем у неацелированного хлопка. I более стоек к  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , чем к  $\text{HCl}$  (к-те); II одинаково стоек к обеим к-там. О. Славина

41941. Лабораторный аппарат для химического модифицирования хлопчатобумажной пряжи. Кашен, Бурас, Дю-Пре (A laboratory apparatus for chemical modification of cotton yarn. Cashen Norton A., Buras Edmund M., Jr., DuPré A. Mason, Jr.), Text. Res. J., 1957, 27, № 5, 390—392 (англ.)

Аппарат, дающий возможность провести все три фазы процесса — пропитку, собственно р-цию и промывку, состоит из вертикальной камеры, в верхней части которой находится пропитывающая жидкость, а в нижней — жидкий металл. Пропиточная камера спаяна со стеклянной рубашкой, в которой циркулирует вода для охлаждения; та же вода служит для промывки обработанной пряжи, когда она выходит из реакционной колонки. В случае надобности вместо водяной применяется электронагревательная рубашка. Внутри колонки с металлом находится система шкивов из нержавеющей стали, с помощью которой осуществляется протягивание мотков пряжи. Преимущества аппарата состоят в том, что благодаря высокой теплопроводности жидкого металла поддерживается постоянная т-ра р-ции и устраняется местное перегревание при экзотермич. процессах. Кроме того, пропитывающая жидкость находится в почти закрытом сосуде с небольшим отверстием для входа пряжи, благодаря чему уменьшается выделение вредных паров в атмосферу. Малый объем жидкости облегчает регулирование т-ры и состава ванны. Переход пряжи из пропитывающей жидкости в реакционную колонку происходит без соприкосновения с воздухом, что уменьшает возможность окисления при обработке хлопка в цел. условиях. Слабое натяжение пряжи устраняет ее усадку. Аппарат позволяет моделировать как непрерывные, так и стационарные процессы, напр. частичное ацелирование хлопка (в этом случае в качестве металла применяется ртуть), полимеризацию смол, обработку цел. р-рами.

41942. Увлажнение и консервирование пряжи. Слезак (Vlhčení a konservování přízí. Slezák Josef), Textil, 1956, 11, № 2, 49—51; № 3, 86—87 (чешск.)

Анализ условий хранения увлажненной пряжи. Характеристика применяемых консервирующих

средств: формальдегид, смесь фенола и крезолов, хлорированные углеводороды (*n*-хлор-м-крезол, *n*-хлор-м-крезолат Na), Hg-органические соединения. Особенности применения консервантов. И. Фодиман

41943. Крепость шерсти при различном количестве и качестве жиропота. Фу Ин-шен (Strength of wool in connection with quantity and quality of suint. Fu Ing-sheng), Вестн. с.-х. науки, 1957, № 9, 122—126 (рез. англ., нем.)

Экспериментальное исследование качества и кол-ва шерстяного жира в шерсти овец тонкорунных пород, а также крепости неповрежденной зоны шерсти. Исследовались шерсти овец следующих пород: грозненской, кавказской, алтайской, прекос и южноафриканского мериноса. Показано, что грозненские овцы имеют наилучший по качеству жиропот (низкое содержание карбонатов, невысокое йодное число, высокая т-ра плавления жира). Исследованием не установлено прямой связи между качеством и кол-вом жиропота и крепостью шерстяных волокон из неповрежденной зоны штапеля. И. Фодиман

41944. О некоторых свойствах шерсти, интересующих чулочное производство. Леклер (Quelques propriétés de la laine intéressant la bonneterie. Leclercq M.), Rev. textilis, 1957, 13, № 9, 104—106 (франц.) Автор анализирует хим. и физ. (эластичность, способность свойлачиваться, гигроскопичность) свойства шерсти, которые делают ее идеальным сырьем для трикотажного и чулочного произ-ва. И. Фодиман

41945. Новые средства для шлихтования и расшлихтования. Слезак (Nové šlichtovací a odšlichtovací prostředky. Slezák Josef), Textil, 1956, 11, № 8, 246—247 (чешск.)

Характеристика продуктов, производящихся фирмой Рём и Хаас (Дармштадт): Силькован К (на основе белков) для шлихтования вискозного, медно-аммиачного и ацетатного шелка. Силькован АС для ацетатного шелка, Силькован ЗВ (на основе белков) для хлопчатобумажного волокна, Акритекс (20%-ный водн. р-р полиакрилатов) для полиамидных волокон, Эрга-Шлихтаа — для полиамидных и полиакрилонитрильных волокон, Плексилейм разных марок (полиакрилаты), Рогагиты (сополимеры органич. к-т), Плексигум и Плекситоль (продукты полимеризации эфиров акриловой и метакриловой к-т). Для расшлихтования: Дегомма разных марок (панкреатич. продукт), Акринин ФС 017 (на основе метилолаллилмочевины). Приведены данные о способах применения. И. Фодиман

41946. Расчеты при шлихтовании. Пенков (Изчисления при скробането. Пенков Н.). Лека промышленности, 1956, 5, № 11, 35—38 (болг.)

На основе советского и болгарского опыта выведены ф-лы для определения конц-ии крахмального р-ра в зависимости от номера пряжи и плотности основы, а также для определения кол-ва хлорамина, масел, глицерина и воды в крахмальном смеси. Даны примеры составления индивидуальных и типовых рецептов. З. Бобырь

41947. Способы расшлихтовки и отварки. Сю Чжун, Жаньхуа, 1955, № 10, 414—415 (кит.)

Описание технологич. процесса расшлихтовки хлопчатобумажной ткани и отварки ее в котлах (шел. отварка, обработка к-той и промывка). Указывается, что в настоящее время в процессе отварки целлюлозных волокнистых материалов добавляют  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  и касторовое масло. А. Зонитар

41948. Отделка текстильных изделий из пенки. Йосич (Oplemenjivanje tekstilnih proizvoda iz kudelje. Josić Miloš), Tekstil, 1956, 5, № 7, 535—548 (сербо-хорв.; рез. франц., нем., англ.)

Пеньковое волокно мало эластично; элементарные волокна в нем не превышают по длине 10—15 мм, и

процесс отделки не должен повреждать их. Эластичность можно повысить путем отваривания и неполного (до 35—50%) отбеливания. Ванна для отваривания содержит  $\text{NaOH}$  уд. в. 1,357 (5,5% по весу волокна),  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (5%), жидкое стекло 74° Bé (1%) и эмульгатор (1,2%); процесс идет без давления, 4 часа. О степени очистки волокна от примесей можно судить по уменьшению веса, которое не должно превышать 13,5%. Для отбеливания применяется гипохлорит в слабощел. среде (рН 9); кол-во активного Cl достигает 4,5 г/л, модуль ванны = 1:12, обработка продолжается 45 мин. при 25°С, антихлором служит Na-гипосульфит уд. в. 1,357 (2%). Общая (после отваривания и отбеливания) потеря в весе колеблется в широких пределах (9,93—22,4%), но условия нужно подбирать так, чтобы она не превышала 15%; это соответствует максимуму повышения эластичности (до 3,04%). Приведены производственные рецепты отваривания и перекисного отбеливания смешанных хлопчатобумажных и пеньковых тканей. Белые ткани обрабатываются затем смягчителем и оптическим отбеливающим в-вом, или окрашиваются. З. Бобырь

41949. Хлорит натрия в белении. Мутон (Le chlorite de soude dans le blanchiment. Mouton M.—J.), Teintex, 1956, 21, № 6, 473—474, 477, 479—480, 483, 485—486, 489, 491—493, 495, 497; № 7, 544, 547, 549—550, 553, 555—556, 559, 561—562, 565, 567—568, 571 (франц.)

Подробное описание технологии и рецептов хлоритного беления разных волокнистых материалов. II. Беление хлопка в виде волокна, пряжи и ткани, вискозы в кулечах и в виде ткани. III. Беление тканей из ацетатного шелка, льна и хим. волокон — поливиниловых, полиакриловых, полиэфирных и полиамидных. См. РЖХим, 1957, 67225. И. Фодиман

41950. Отбеливание в расправку хлоритом натрия. Хундт (Breitbleiche mit Natriumchlorit. Hundt Wilhelm), Textil-Praxis, 1955, 10, № 2, 181—182 (нем.)

Краткая заметка о принципе нового метода отбеливания тканей в расправку, отличающегося тем, что расшлихтованная ткань направляется через ванну (роликовая машина, плюсовка), содержащую холодный р-р 5—20 г  $\text{NaClO}_2$  на 1 л с добавкой в качестве буфера небольшого кол-ва фосфата, имеющий рН 3,8; ткань затем отжимается и после омывания паром наматывается на вал, находящийся в изолированном ящике; товар находится там при 60—100° 2—6 час. Приведено фото модели оборудования. И. Фодиман

41951. Отбеливание полиамидного волокна силовым хлорноватистокислым натрием  $\text{NaClO}$ . Ситек (Bělení sílonu chlornanem sodným  $\text{NaClO}$ . Sitek Arnošt), Textil, 1956, 11, № 8, 241—242 (чешск.)

Силовое отбеливание в ванне, содержащей 0,5 г свободного Cl в 1 л (рН 8,5) в течение 1 часа при 70—80°; если при этом не достигнута нужная степень белизны, то отбеливание продолжают, следя за тем, чтобы содержание свободного Cl не превышало 0,5 г/л: после отбеливания товар тщательно прополаскивают и обрабатывают 10 мин. при 60—70° в ванне, содержащей 1 г/л конц.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ; через 10 мин. в ту же ванну добавляют 1 г/л  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (или другого восстановителя) и товар обрабатывают 1 час при 70—80°; прополаскивают и при помощи р-ра KJ устанавливают отсутствие Cl на товаре; в случае наличия Cl обработку антихлором повторяют. И. Фодиман

41952. Оптические отбеливающие средства. Пенкаля (Środkioptyczne bielące. Pękala Władysław), Włókiennictwo, 1956, 5, № 4, 88—89 (польск.) Краткий обзор свойств и условий применения. И. Фодиман



41953. Оптические отбеливающие вещества. Части I, II, III, IV. Маури, Маури (Blanqueadores ópticos. I, II, III, IV. Constitución. Mauri Luis, Mauri Leandro), Ion, 1956, 16, № 176, 153—158; № 181, 467—473; № 185, 693—697, 734; 1957, 17, № 187—190, 198 (исп.)

Литературный обзор.

I. Классификация оптич. белящих в-в (I). Хим. строение кумариновых и стильбеновых соединений.

II. Хим. строение бензимидазоловых соединений, содержащих разные гетероциклы, производных нафталинсульфокислот и других соединений, применяемых в качестве I. Характеристика зависимости между строением и свойствами.

III. Применение в моющих и очищающих средствах. Рецелтуры мыл и стиральных порошков, содержащих I.

IV. Применение I в текстильной пром-сти; влияние на окраски; способы применения в крашении, печатании и аппретировании, способы удаления. Применение в разных отраслях пром-сти, в частности бумажной.

И. Фодиман  
41954. Поточная мерсеризационная установка фирмы Southern Mercerizing Co. Саффорд (How Southern streamlined mercerizing operations. Safford J. A.), Text. World, 1957, 107, № 5, 132—133, 212 (англ.)

Заметка об установках для мерсеризации пряжи в мотках и жгутах. Установка имеет ~ 5500 м<sup>2</sup>, потребляет в месяц до 90 млн. л воды и вырабатывает ~ 60 т мерсеризованной пряжи в неделю.

И. Фодиман  
41955. Мерсеризация изделий из вискозного штапельного волокна. Кимовец (Mercerizacija proizvoda od celvlakna. Kimovec Demeter), Tekstil, 1956, 5, № 8, 621—627 (сербо-хорв.; рез. нем., франц., англ.)

Характеристика действия р-ров NaOH различной концентрации на штапельное волокно (ШВ) и смеси с хлопком. NaOH уд. вес. 1,075—1,18 вызывает чрезмерное набухание и разрушение ШВ. Обработка ткани р-рами NaOH уд. вес. 1,036—1,075 повышает ее сродство к красителям; NaOH уд. вес. 1,241—1,285 повышает плотность ткани и сродство хлопка к красителям. Для уменьшения набухания ШВ, без ущерба для набухания хлопка, применяются добавки КОН и NaCl. Мерсеризовать смеси с медноаммиачным ШВ трудно, так как оно набухает гораздо хуже хлопка или вискозы, и для него трудно подобрать нужную конц-ию щелочи. Рассмотрены также наиболее частые пороки мерсеризованной ткани (полосатость, пятнистость и пр.), их причины и способы устранения.

З. Бобырь  
41956. Замасливание в текстильной промышленности — важная область исследований химика — текстильщика. Милер (Mašćenje u tekstilnoj industriji — značajno područje za studij tekstilnog kemičara. Miler Jaroslav), Tekstil, 1956, 5, № 7, 556—564 (сербо-хорв.; рез. англ., франц., нем.)

Рассмотрены вопросы применения замасливателей в связи с их вымываемостью из текстильных материалов; подробно описаны физич. и химич. свойства и особенности применения олеиновой к-ты (в разных видах) и отмечаются предъявляемые к ним требования.

З. Бобырь  
41957. Новая увлажняющая эмульсия для применения в производстве мешочной ткани. Асчик (Nowa emulsja nawilżająca w zgrzebnym systemie przędzenia. Aścik Kazimierz), Prace Centr. inst. ochrony prasy, 1957, 7, № 2, 41—52 (польск.; рез. русск., англ., франц.)

Описание и результаты эксперим. исследования разных эмульсий для замасливания лубяных волокон, применяемых для получения мешочной ткани. На-

лучшие результаты получены с эмульсией «З», содержащей 1%-ный р-р смоляного мыла и петолыводн. эмульсии минер. масел (75% мыла и 25% петолы). Применение этой эмульсии, не влияя на качество пряжи, обусловило уменьшение запыленности в цехах.

И. Фодиман  
41958. Радиальный красильный аппарат для разнообразного применения. Моравец (Der Radial färbeapparat, eine vielseitige Konstruktion. Morawietz H.), Z. ges. Textilind., 1956, 58, № 5, 178—179 (нем.)

Краткое описание и схема аппарата, выпускаемого машиностроительным з-дом Крантца, емк. в 50, 100 и 200 кг товара. Аппарат состоит из перфорированных внутреннего и внешнего цилиндров; во внешнем цилиндре находится окрашиваемый материал, а через внутренний направляется красильный р-р; после окончания крашения материал при помощи блока переносится в центрифугу. Аппарат может применяться и для крашения ленты и бобин; в этих случаях внутренний цилиндр удаляется.

И. Фодиман  
41959. Новые способы производства тканей с завязым и обычным ворсом. — (Les nouveaux procédés de fabrication des tissus à boucles et à touffes.), Bull. Inst. text. France, 1957, № 66, 105—121 (франц.)

Описаны способы получения декоративных узоров на тканях для скатертей, покрывал, ковров и т. п. на линейных и циркулярных машинах. Для получения равномерных окрасок на тяжелых изделиях, напр. коврах, применяют установки больших размеров. Отварку и крашение производят непрерывным способом со скоростью 110 м/мин на плюсовках с ваннами ~ 14 000 л. Ванны имеют двойное дно, верхнее из которых снабжено отверстиями. Два мощных насоса, находящиеся по бокам ванны, перекачивают красильную жидкость из-под двойного дна к распределительному устройству, помещенному над жидкостью в центральной части аппарата.

О. Славина  
41960. Современное состояние и перспективы развития техники крашения и отделки. Форнелли (Prospettive presenti e future delle tecniche di tintura e finitura. Fornelli Domenico), Tintoria, 1957, 54, № 10, 403—411 (итал.)

Общие данные о развитии применения синтетич. волокон. Краткий обзор новых методов: крашения синтетич. волокон (в частности, методы «Термозоль» и «Валпоколь») и хлопка, печатания, отделки (силиконами, цианоэтилирование, мойки, в частности в расправку). Применение автоматизации и ультразвука.

И. Фодиман  
41961. Крашение и отделка. Телес (Dyeing and finishing. Telesz L. A.), Hosiery Times, 1956, 29, № 330, 43, 45, 47, 95 (англ.)

Краткий обзор. Особенности крашения орлона, акрилана, триацетата, терилена и найлона. Формование, автоматич. крашение и отделка найлоновых чулок. Новое в области крашения хлопчатобумажного и шерстяного трикотажа.

Б. В. Шемякин  
41962. Болгарский опыт крашения хлопчатобумажной пряжи и тканей по суспензионному методу. Наков, Топалов (Нашият опит при багрене на памучни прежди и тъкани по суспензионния начин. Наков Л., Топалов К.), Лека промишленост, 1956, 5, № 12, 20—25 (болг.)

Описаны результаты лабор. крашения различных хлопчатобумажных материалов тонкодисперсными прямыми, сернистыми и кубовыми красителями (К). Прямые переводятся в нерастворимое состояние (р-ция с Al-сульфатом), а после крашения (30 мин. при 60—80°) выделяются действием щелочи (NaOH, уд. в. 1,36, 10 мл/л). Сернистые К применяются непосредственно в кипящей ванне, содержащей 8% краси-

теля, 13%  $\text{Na}_2\text{S}$ , 4%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и 4%  $\text{NaCl}$ , крашение 30 мин. Азотолы применяются в виде суспензии с ализариновым маслом в слабощелочной среде ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) р-ре; материал азотолуется 5—10 мин. при 50—55°, затем обрабатывается щелочью ( $\text{NaOH}$ , уд. в. 1,36, 26,1 мл/л) и проявляется диазосоединением или диазосолью. Кубовые К суспендируются в горячей воде, и материал выдерживается 20 мин. в горячей суспензии, охлаждаемой затем до нужной т-ры, и обрабатывается гидросульфитом. В случае высокой плотности материала во всех случаях необходимо добавлять смачиватель. Прямые, кубовые и сернистые К дают более качественную окраску, чем азотолы. Метод пригоден для крашения пряжи и тканей на роликовых аппаратах; для пряжи на боби-нах не рекомендуется.

З. Бобырь

41963. Дальнейшие исследования тканей, окрашенных сернистыми и нерастворимыми азокрасителями. Бронниш (Dalsze badania nad tkankami barwionymi barwnikami siarkowymi i naftolowymi. Bronnisch Halina), Roczn. Państw. zakl. hig., 1958, 8, № 4, 365—370 (польск.; рез. русск., англ.)

Исследование раздражающего (аллергич.) действия сернистых и нерастворимых азокрасителей проводилось на людях и кроликах при соприкосновении с 8 тканями, из которых три были окрашены сернистыми красителями: сернистым гранатовым РЛ и сернистым черным РТ (№ 1), сернистым черным РТ (№ 2), сернистым оранжевым Г (№ 3) и пять (№ 4—8); нерастворимыми азокрасителями: азотолом БНФ (I) и *м*-нитро-*п*-анизидином (II); азотолом А (III) и смесью *м*-хлоранилина (IV) и 1-амино-4-бензоиламино-2,5-диэтоксibenзола (V), III и смесью II и 4-аминодифениламина (VI); III и смесью *п*-хлор-*о*-толуидина (VII) VI и V; III и смесью II, VII, IV и VI. Исследование показало: указанные сернистые красители не оказывают раздражающего действия; ткани № 4—8 не оказали действия на кроликов, а из подвергшихся испытаниям 3 лиц — одно реагировало на все ткани, одно лишь на № 4, а одно не реагировало вовсе. Исследование действия отдельных препаратов — ализаринового масла (VIII), сапонила альфа (IX) и пептона Г (X) показало, что лишь X оказал раздражающее действие на кролика, в то время как IX и X лишь на лиц особо чувствительных и на которых действуют окраски нерастворимыми азокрасителями. Для выявления активного начала испытывалось действие I—VI в субстанции на наиболее чувствительное лицо: особо сильное действие оказали II и I, менее сильное IV, а затем *п*-хлор-*о*-нитроанилин. Опыты извлечения красителя из окрашенной нафтолом АКНА и VII и оказывающей особо раздражающее действие ткани, растительным маслом и последующего хроматографирования р-ра в абс. спирте показали наличие нерастворимого азокрасителя и VII.

И. Фодиман

41964. Крашение и отделка тканей из смеси хлопка и нейлона. Флетчер, Сантимир (Tingimento e acabamento dos tecidos de mesclas de algodão e nylon. Fletcher J. M., Santymire M.), Brasil text., 1957, 4, № 7, 29—31 (порт.)

Краткая характеристика отдельных операций отделки тканей. Перечень красителей фирмы Дюпон, рекомендуемых для крашения рубашечной ткани, содержащей примесь 20—30% нейлона, и трикотажа, содержащего 15—40% нейлона.

И. Фодиман

41965. Крашение пряжи и тканей из вискозного волокна. Мачаш (Bojenje prediva i tkanina iz celvlakna. Mačáš Ladislav), Tekstil, 1956, 5, № 7, 520—527 (серб.-хорв.; рез. нем., англ., франц.)

Обзор особенностей крашения пряжи и тканей из вискозного волокна: применяемая для этого аппаратура (в частности непрерывного действия); влияние

правильной намотки пряжи на качество окраски; требования, предъявляемые к воде, и т. д. Вискозное волокно обладает восстановительными свойствами, особенно при кипячении; поэтому при крашении субстантивными красителями его нужно кипятить без щелочи. Крашение сернистыми и холодными красителями требует большой осторожности в выборе pH, так как вискозная пряжа в щел. среде легко набухает; крашение начинают при 15°, и лишь через 15—20 мин. т-ру поднимают до нужного предела: это необходимо для лучшего выравнивания окраски. В красильную ванну обязательно добавляют выравниватель.

З. Бобырь

41966. Крашение тканей из вискозного шелка неравномерного качества. Гендерсон. (O tingimento de peças de rayon viscosa de qualidade irregular. Henderson J.), Brasil text., 1957, 4, № 7, 14—17 (порт.)

Причины неравномерной окраски тканей, обуславливаемые процессом произ-ва шелка, прядением, ткачеством и предварительной отделкой до крашения. Методы избежания неравномерной окраски.

И. Фодиман

41967. Недостатки в крашении волокна. Нейсдорф (Eine Fehlerscheinung der Flockefärberei. Neuendorff Karl-Priedrich), Textil- und Faserstofftechnik, 1955, 5, № 1, 47 (нем.)

Наблюдающееся пыление окрашенного питательного волокна на чесальной машине объясняется наличием в волокне соединений кальция, образующихся вследствие применения при крашении жесткой воды.

И. Фодиман

41968. Замечания по статье Кацпшака «Красители для улучшения оттенка» и ответ автора. Якобсон, Доманский (Do autora artykułu «Barwniki do poprawiania odcienia» — Jakobson I., Domachski St.), Przem. chem., 1956, 12, № 4, 243—244 (польск.)

См. РЖХим, 1957, 58695.

И. Фодиман

41969. Крашение новых видов пряжи и тканей. Уолс (The dyeing of new yarns and fabrics. Walls I. M. S.), J. Text. Inst. Proc. 1956, 47, № 8, P724—P731. Discuss., P732—P734, Text. Manufacturer, 1956, 82, № 979, 340—341 (англ.)

Приведены принципы отбора красителей для крашения синтетич. волокон, в частности объемной пряжи из орлона и акрила, фасонных и вытянутых пряж. Отмечается значение прочности красителей к сублимации, определяющей возможность проведения процесса термофиксации. Описаны особенности крашения: повышение скорости диффузии красителей в волокно путем применения высоких т-р крашения и переносчиков. Орлоновая пряжа, изготовленная из смеси 75% обычного волокна и 25% вытянутого должна быть предварительно перед крашением обработана в кипящей воде в течение 15 мин., что обеспечивает усадку вытянутого волокна и придает пряже особые высокообъемные свойства. После этой обработки производится промывка при 60—70° и последующее крашение на кипу с постепенным расквашиванием ванны. Крашение ткани, изготовленной из этой пряжи, на жгутовых барках не рекомендуется во избежание заминов и ухудшения качества ее на ощупь. В случае необходимости крашения применяют небольшие куски, которые погружают в мешки. Изделия, изготовленные из вытянутой пряжи, должны быть тщательно релаксированы. Креповые носки обрабатывают в атмосфере пара в спец. камерах в течение 15 мин. или в процессе промывки при т-ре кипения 10—15 мин. Чулки должны быть предварительно отформированы на формах, несколько более широких, чем обычные. Термофиксация производится перед



крашением при 220° сухим нагреванием или под давлением. Отмечаются трудности высокотемпературного крашения стабилизированных изделий. Л. Смирнова 41970. Успехи в области крашения полиэфирных волокон. Ферн, Хадфилд (Progrès récents dans la teinture de la fibre de polyester. Fern A. S., Hadfield H. R.), Teint et apprêts, 1957, № 40, 68—89 (франц.), J. Soc. Dyers and Colourists, 1955, 71, 840—856 (англ.)

Общая характеристика дисперсных красителей, применяемых для крашения полиэфирных волокон. Сравнительные данные о прочности окрасок на ацетатном шелке, найлоне и териле. Основы метода крашения в присутствии переносчиков. Сравнительная характеристика разных переносчиков и, в частности, трех основных: дифенила (тумескал Д), *о*-фенилфенола (тумескал ОП) и *п*-фенилфенола (тумескал ПАШ). Подробное описание и результаты эксперим. исследования условий применения нерастворимых азокрасителей для крашения терилена: данные об абсорбции 2,3-оксинафтойной к-ты (брентозин ББ), различных азоминов, ариламинов 2,3-оксинафтойной к-ты. Методы получения окрасок темно-синего, коричневого и черного цветов на териле. Методы крашения в темные оттенки смеси терилена и шерсти.

И. Фодиман

41971. Крашение и отделка орлона. Паркер (Dyeing and finishing orlon. Parker Frank G.), Dyer, 1957, 118, № 6, 447, 449, 451, 453 (англ.)

Изложены методы крашения и фабричная практика крашения орлона (О). О окрашивается дисперсными красителями в присутствии диспергатора в светлые оттенки ( $1/4 - 1/2\%$  от веса волокна). В темные оттенки можно окрашивать лишь катионными основными красителями, выпущенными фирмой Дюпон под названием севронов в ассортименте из 15 марок, а также 2—3 марками обычных основных красителей, в частности малахитовым зеленым и фуксином. Для ровноты крашения в светлые и средние оттенки необходимо применять выравниватель — четвертичное аммониевое основание (Ретардер ЛАН). При составлении рецептур крашения необходимо иметь в виду выбираемость, данные о которой приведены для всего ассортимента севронов и выражаемую временем, необходимым для выбора половинного кол-ва красителя, поглощаемого при равновесном крашении. В США с 1953 г. — года выпуска орлона-42 окрашено для трикотажа ~ 57 тыс. т волокна, в том числе ~ 40,5 тыс. т в полотно. Приведены рецептуры крашения О в виде волокна, пряжи в паковках, мотках и полотне и методики отделки свитеров.

И. Фодиман

41972. Крашение орлона-42 катионными красителями. Фрелих (Das Färben von Orlon-Typ 42 mit kationischen Farbstoffen. Fröhlich H. G.), Z. ges. Textilind., 1957, 59, № 17, 720—722 (нем.)

Характеристика свойств основных красителей фирмы Дюпон, предложенных для крашения орлона: данные о pH красильной ванны и выбираемости красителей. Весь ассортимент делится на 4 группы: красящие при pH 4,0—8,0; 4,5—8,0; 4,0—5,5; 4,5—5,5. Максим. кол-во красителя, поглощаемое волокном (так называемый фактор K), определяется делением кол-ва взятого на крашение красителя (в %) на коэф., характерный для каждого из красителей (от 1 до 4). Фактор K не должен превышать 1,8. Приведены основы рациональной рецептуры крашения.

И. Фодиман

41973. Основные и дисперсные красители на акрилонитрильных волокнах. Вебер (Basic and disperse dyes on acrylics. Weber F.), Skinner's Silk and Rayon Rec., 1957, 31, № 10, 1078—1080 (англ.)

Для крашения рекомендуются: Астрazoны (Байер) — катионактивные красители метинового ряда,

Севроны (Дюпон), Деорляны (Циба) и Максильоны (Гейти). Метод крашения: краситель растворяется в горячей воде при добавлении небольшого кол-ва  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , р-р доводится до кипения (острый пар недопустим), фильтруется и добавляется в красильную ванну, содержащую 1% каприциловой или Неолановой соли, 0,3%  $\text{CH}_3\text{COONa}$  в качестве буфера, 0,5%  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (100%) и небольшое кол-во Ретардера ЛАН. Материал вводится в ванну при 60—70°; ванна доводится до кипа и крашение ведется в течение 2 час.; pH ванны 6,5. Приведены на основе фирменных проспектов, показатели прочности перечисленных видов красителей, а также дисперсных красителей разных фирм — целлитонов, целантронов, ацетохинонов, дисперсолов и дуранолов, серизолов и сетацилов. Указаны ассортименты основных и дисперсных красителей для крашения акрила (сополимер 85—90% акрилонитрила и 10—15% винилацетата или винилпиридина).

И. Фодиман

41974. Полихлорвиниловые волокна: пене, пенеу, ровиль и мовиль. Поцца (Le fibre polichloroviniliche: peCe, peCeU, rhovyl e movil. VI, VII, VIII. Pozza Girolamo), Fibre e colori, 1955, 5, № 6, 205—210, № 7, 237—240; № 8, 281—286 (итал.)

Особенности и методики крашения красителями для ацетатного шелка термофиксированных полихлорвиниловых волокон: мовиль Т (I), термовиль и ровиль-термо. Особенности крашения волокна, чесаной ленты, пряжи, ткани. Крашение в присутствии и отсутствие в-в, вызывающих набухание волокна. Крашение (I) металлосодержащими, не имеющими солибилизирующих групп красителями-виалолами. Методика крашения азотолами и азоаминами (для мовиля N крашение начинается при 40°, затем т-ра поднимается до 50—55°, тогда как I требует начальной т-ры 40—50°, затем 75—78°), индигозолами (при 20°, затем 55—60°, с добавлением  $\text{CH}_3\text{COOH}$  6 мл на 1 л, проявление без промывки, 30 мин. с добавлением  $\text{H}_2\text{SO}_4$  20 см<sup>3</sup>/л и  $\text{NaNO}_3$  2 г/л) ацетозолем черным БР (типа офнацетов) и сернистыми красителями. Методика и ассортимент красителей для крашения смесей мовиля с перлоном (индигозоли, циантинны). Методика крашения ровиля и мовиля прямыми, кислотными красителями и пигментами, а также крашения смесей мовиля с шерстью. Чистые ровиль и мовиль во всех случаях окрашиваются при 50—60° с добавлением  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Смесей с шерстью окрашиваются либо в двух ваннах, либо в одной; применяются кислотные и ацетатные красители, причем нужно правильно подобрать pH ванны для прочной окраски шерсти. Если нужно усилить окраску мовиля, то к ванне добавляют в-ва, способствующие его набуханию. При т-ре < 85° в присутствии диспергаторов окрашивается только мовиль. При 90—95° кислотные красители и иргалавы, а при 50—60° — индигоидные, окрашивают только шерсть. Смесей полихлорвиниловых волокон с хлопком и целлюлозой окрашиваются либо в одной ванне — ацетатными и прямыми красителями, либо в двух сначала прямыми, сернистыми или кубовыми (хлопок), затем ацетатными (мовиль). Пригодны также индигозоли. Смесей с полиамидными волокнами окрашиваются ацетатными красителями, имеющими сродство к тому или другому типу волокна или к обоим одинаково, и в случае надобности нюансируются ацетатными или кислотными. Смесей с ацетатным шелком окрашивать довольно трудно, так как т-ра не должна превышать 80°; пригодны индигозоли и пигменты. Предыдущая часть см. РЖХим, 1957, 49194.

З. Бобырь

41975. Функциональная зависимость выбираемости польских кислотных красителей шерстью от некоторых условий крашения. — (Funkcjonalne zależności

między ciągnięciem kwasowych barwników krajowych na wełnę, a niektórymi warunkami barwienia.—), Przem. włókienniczy, 1957, 11, № 7, Biul. Lab. kolorystyczn., 9—10 (польск.)

Краткая характеристика кривых выбираемости в зависимости от вида к-ты, применяемой при крашении ( $H_2SO_4$ ,  $HCOOH$ ,  $CH_3COOH$  или  $CH_3COONH_4$ ) от времени крашения при 94°, от т-ры крашения и от концентрации красителя в красильной ванне. Приведены кривые для двух польских красителей.

И. Фодиман

41976. Крашение в производстве шп. Штурса, Шмид (Barvení v kloboučnickém průmyslu. Štursa Mirosław, Smíd Zdeněk), Textil, 1956, 11, № 4, 117 (чешск.)

Для достижения равномерной окраски в модные цвета на протравленном кроличьем и заячем пухе рекомендуется применять лишь кислотные красители, содержащие в молекуле одну сульфогруппу, а именно: голубые — Ализариновые, светопрочно-голубые А 2Г, РГ, БРП и КР, ализарин-астроль Б, кислотный голубой О и др., Красные — Ализарин-рубиноль Р, Азориноль 6 Б, 3 ГП, Супрамин красный 6 БЛ и Б; желтые: супрамин желтый Р, эриофлавин 3 Г и 3 ГНП, килен светопрочно-желтый 2 ГП и РПН. При применении красителей, содержащих две сульфогруппы или смеси последних с красителями с одной сульфогруппой, получать ровных окрасок нельзя.

И. Фодиман

41977. Крашение хлопчатобумажной пряжи кубовыми красителями на аппаратах. Дюме (Nos acquisitions en teinture des filés coton en colorants de cuve sur appareil. Dumet Xavier), Ind. text., 1957, № 850, 669—674 (франц.)

Обзор методов крашения хлопка и пряжи в мотках и паковках кубовыми красителями на циркуляционных аппаратах. Как при крашении из лейкорастворов, так и по суспензионному способу, особое внимание обращается на предварительное определение наиболее подходящих условий восстановления и крашения (по классификации ICI), выбор красителей для смесей, по возможности, с одинаковой скоростью выбора и выравнивающей способностью, регулирование т-ры и добавок соли, и если требуется, применение в-в, задерживающих крашение. После крашения рекомендуется хорошо отжать материал и окислить его продувкой воздухом, не вынимая из аппарата.

О. Славина

41978. Особенности крашения кубовыми красителями вискозы и хлопка. Гендерсон (Eine Gegenüberstellung von Viskosereyon und Baumwolle als Küpenfärbeproblem. Henderson J.), SVF Fachorgan Textilveredlung, 1956, 11, № 8, 425—432 (нем.)

Различная сорбция кубовых красителей вискозой по сравнению с хлопком объясняется различиями в структуре волокон. Вследствие того, что отношение аморфной части к кристаллич. у хлопка меньше, чем у вискозы, последняя воспринимает большее кол-во красителя на свою поверхность, чем хлопок. Однако в силу малого размера пор диффузия красителя в глубь вискозного волокна затруднена, что проявляется в неравномерности окраски. Наиболее резко это наблюдается при повышенной т-ре, когда происходит агрегирование частиц красителя. Поэтому регулирование т-ры крашения в случае вискозы имеет особо важное значение. Приведено распределение ассортимента казедонов по выбираемости вискозным волокном при 20°. Для усиления диффузии можно повысить т-ры крашения, однако при этом могут произойти нежелательные изменения красителя (дегалогенирование, гидролиз, мол. перегруппировка), быстрое разложение восстановителя, повреждение вискозного волокна от действия щелочи. Указаны особенности регулирова-

ния т-ры крашения вискозы и хлопка различными кубовыми красителями.

З. Панфилова

41979. Избежание интенсивного закрашивания кромок ткани при крашении кубовым красителем № 190.— Жаньхуа, 1956, № 3, 114—115 (кит.)

Для избежания более интенсивного закрашивания кромок ткани при крашении кубовым синим рекомендуется: строго контролировать температурный режим крашения, полноту растворения красителя и полноту окисления, при котором лучше всего применять перборат натрия, начинать процесс окисления при т-ре 35° с постепенным повышением т-ры. При добавлении соды и гидросульфита натрия необходимо удалять образующуюся пену с поверхности р-ра и перемешивать р-р осторожно. Перед поступлением ткани в красильный р-р следует проводить промывку в горячей воде, а после крашения ткань должна быть тщательно промыта.

А. Зоннтаг

41980. Приготовление, применение и анализ солюционной соли, производимой в Китае. Бао Гуан-ди, Жаньхуа 1955, № 7, 283—286, 287 (кит.)

Химизм получения (А)  $NaO_3S-C_6H_4-NH-CH_2-C_6H_5$  и (Б)  $NaO_3S-C_6H_4-N(CH_2-C_6H_5)_2$  (исходя из сульфаниловой к-ты), входящих в состав производящихся в КНР солюционных солей № 1, состоящей из (А) 70%, (Б) 25%, сульфаниловой к-ты 5%, и № 2, представляющую собой (А). Указывается, что при крашении некоторыми красителями, напр.: кубовым золотисто-желтым ЖХ, кубовым коричневым К, кубовым красным КХ, добавление солюционной соли не дает эффекта; приводятся четыре способа анализа солюционной соли, известные в литературе.

А. Зоннтаг

41981. Крашение сернистыми красителями. Нейендорфф (Das Färben mit Schwefelfarbstoffen. Neuenendorff Karl-Friedrich), Textil- und Faserstofftechnik, 1955, 5, № 2, 126—128 (нем.)

Краткая характеристика свойств сернистых красителей. Описание методов применения их.

И. Фодиман

41982. Пигменты и их применение для крашения в массе искусственных волокон. Гейгер (Pigmentfarbstoffe und Spinnfärbung. Geiger Georg), Prakt. Chem., 1957, 8, № 9, 293—301 (нем.)

Характеристика свойств пигментов для крашения в массе: высокая степень дисперсности. Методы ее определения (микроскопирование, седиментационный анализ, определение кол-ва абсорбированного газа). Методы измельчения и диспергирования.

И. Фодиман

41983. Первые результаты использования фосфатидов в загустке. Шэнь Жэнь-цзин, Жаньхуа, 1955, № 9, 390—391 (кит.)

Проведенные испытания использования фосфатидов (I) (лецитины) в загустке для печати кубовыми красителями дали удовлетворительные результаты, особенно в случае индигоидов. I добавлялись в виде эмульсии [10 ч. I растворяют в смеси растительного масла и керосина (32 ч.) в пропорции 1:1, нагревая компоненты до полного растворения, и добавляют соответственное кол-во воды]. Найдено, что более целесообразно добавление I во время приготовления загустки, а не в готовую загустку.

А. Зоннтаг

41984. Красители — Аулабрит и их применение в печатании и крашении текстильных волокон.— (I coloranti «Aulabrite» e loro applicazioni nella stampa e nella tintura delle fibre tessili.—), Tintoria, 1957, 54, № 9, 369—372 (итал.)

Характеристика, свойства и рецептуры применения красителей для пигментного крашения и печатания, выпущенных американской фирмой «Аула Камикла» под названием «Аулабрит», представляющих собой пигментированные эмульсии синтетич. смол типа



масло в воде. Методики резервной печати под вари-  
аминном синим и анилиновым черным. И. Фодиман

**41985. Новое в технике печатания кубовыми краси-  
телями. Сребров** (Новости в техника при печа-  
тането с кубови багрила. Сребров Б.), Лека про-  
мишленост, 1957, 6, № 5, 35—36 (болг.)

Описание и характеристика эмульсионного метода  
печатания (метод Люпринтол К) с применением  
эмульсионной загустки, содержащей тяжелый бензин  
и эмульгатор — Люпринтол К. И. Фодиман

**41986. Печатание тканей нерастворимыми азокраси-  
телями. I. П. Лудовичи** (Stampa dei tessuti con  
le combinazioni naftoliche. I. P. Ludovici Ren-  
ato), Fibre e colori, 1957, 7, № 5, 169—172; № 6,  
213—219 (итал.)

Общие сведения об ассортиментах азотолов и диа-  
аминолов разных иностранных фирм и химизме обра-  
зования нерастворимых азокрасителей на тканях.  
Принципы отбора азотолов и приготовления ванн.  
Рецептуры печатных красок, их приготовления и по-  
следующая обработка набивок: с применением азо-  
аминов, диазолей, вытравной и резервной печати,  
в частности под вариаминны, кубовые красители  
и индигозоли. Рецептуры и методики резервной  
печати без запаривания. И. Фодиман

**41987. Оборудование для ручной вытравной печати.**  
Шэнь Пин, Жаньхуа, 1955, № 10, 445—447 (кит.)

**41988. Как улучшить прочность окрасок темных  
набивных тканей.** — Чжунго фанчжи, 1955, № 3,  
53—56, 47 (кит.)

Сообщение о проведенных опытах крашения в тем-  
ные оттенки хлопчатобумажных тканей и получения  
на них тонких узоров. Найдено, что удовлетворитель-  
ные результаты для получения прочной окраски фона  
в коричневый цвет дает следующий состав (на 1 л):  
основной р-р: β-нафтол 13,6 г, ализариновое масло  
13,6 мл, NaOH (уд. в. 1,332) 12 мл; проявительный р-р:  
бензидин (46%) 16,4 г, HCl — (уд. в. 1,42) 17,1 мл,  
NaNO<sub>2</sub> 7,18 г, CH<sub>3</sub>COONa 4,6 г. Можно рекомендовать  
окраску синего фона ткани диазолом с печатью узора  
индигозолями резервным способом или кубовыми кра-  
сителями вытравным способом. Для тканей с черным  
фоном можно применять кубовые красители и анили-  
новый черный (печать, затем плюсование), хотя при  
этом встречаются трудности в набивке тонкого узора.  
Окраска фона вместо анилинового черного красителем  
AB (производимым в ГДР) с применением закрепите-  
ля ДЦУ дала отличные результаты. Для окраски  
темно-зеленого фона можно рекомендовать прямые  
красители с печатью узора кубовыми красителями  
вытравным способом. А. Зоннтаг

**41989. Резервная печать по тканям, окрашенным  
растворимыми кубовыми красителями. Се Да-жун,**  
Жаньхуа, 1955, № 11, 475—479 (кит.)

Описание резервного способа печати с применением  
для окраски фона растворимых кубовых красителей:  
по нитритному и хлоратному способам. Приведены  
рецепты печатной краски для диазотолов, для диаами-  
нолов и анилинового черного, а также методики печа-  
тания. А. Зоннтаг

**41990. Печать резервным способом с окраской фона  
кубовыми красителями. Цао Вэй-ци, Жаньхуа,**  
1955, № 10, 424—425 (кит.)

Сообщение об опытах печатания тканей резервным  
способом с окраской фона кубовыми красителями  
(индантренами, алголем). Для печатания применяли  
азоамины или диазоли, причем в последнем случае  
применяли также анилиновый черный. Найдено, что  
диазол синий не следует применять при резервном  
способе печати, т. к. этот краситель при контакте  
с хлористым цинком, входящим в состав загустки,  
разрушается. А. Зоннтаг

**41991. Дефекты печати. Хун Син, Жаньхуа, 1955,**  
№ 7, 289—290, 308 (кит.)

Рассмотрены на образцах некоторые дефекты, встре-  
чающиеся при набивке многоцветных тканей резерв-  
ным и вытравным способом. А. Зоннтаг

**41992. Получение белых эффектов при печатании  
на хлопчатобумажных тканях холодными краси-  
телями. Наков, Топалов** (Получаване на бели  
эффекти при печатане на памучни тъкани с нафтолови  
багрила. Наков Л., Топалов К.), Лека промиш-  
леност, 1957, 6, № 5, 18—21 (болг.)

Методика и рецептура получения белых эффектов  
путем резервной печати по диазолу синему О. И. Фодиман

**41993. Применение в текстильной промышленности  
альгинатов, извлеченных из морских водорослей.**  
Обье (Les alginates extraits d'algues marines au  
service de l'industrie textile. Aubier Nicolas),  
Rev. textiles, 1957, 13, № 9, 95—96, 99—100 (франц.)

Свойства альгинатов, обуславливающих их приме-  
нение. Данные о торговых марках альгинатов. Методика  
приготовления р-ров. Характеристика отношения  
к щелочам, кислотам, минер. солям, растительным  
смолам, казеину, желатине и глицерину. Рецептуры  
применения в качестве аппретур для шерсти и полу-  
шерсти, при печатании на шерсти. И. Фодиман

**41994. Проблемы отделки синтетических волокон.**  
Шмид-Нисоли (Problemi oplemenjivanja sinte-  
tičkih vlakana. Schmid-Nisoli Th.), Tekstil,  
1956, 5, № 9, 758—765 (серб.-хорв.; рез. нем., англ.,  
франц.)

Описание продуктов фирмы Циба и рецептур отдел-  
ки тканей из синтетич. волокон (полиакрилонитрил-  
ных, полиэфирных и полиамидных) с целью придания  
мягкости, непрозрачности, несминаемости, гидрофоб-  
ности, безусадочности и получения поверхностных  
эффектов (органди и плиссе). В частности, рассматри-  
ваются сапонины, вибатекусы, лиофикусы, фоботекусы,  
дикриланты. З. Бобырь

**41995. Отделка тканей из смеси дакрона с хлопком.**

Хантер (How to finish dacron-cotton blends. Hun-  
ter R. L.), Mod. Text. Mag., 1957, 38, № 9, 82, 86, 88,  
92, 96 (англ.)

Ткани, содержащие дакрон (I), обладают тем недо-  
статком, что во время носки на их поверхности обра-  
зуются небольшие комочки волокна. Для борьбы  
с этим дефектом рекомендуется горячая стабилизация  
и опаливание. Наилучшим аппаратом для стабилиза-  
ции является аппарат, использующий для нагревания  
лучистую энергию. В этом аппарате ткань находится  
в течение 1 сек. при t-ре 650—760° и нагревается до  
205—215°; при этом не имеет места сублимация кра-  
сителя. Наилучшей опальной машиной является горя-  
чий барабан. Рекомендуется также обработка полиэти-  
ленгликолем («процесс ПЭГ») расщипленной не-  
окрашенной ткани, с последующей после сушки тер-  
мич. обработкой при 220°. При отделке смесей, содер-  
жащих I, надо иметь в виду его чувствительность  
к крепким щелочам. Приведены сравнительные схемы  
отделки неокрашенных тканей, содержащих дакрон  
и отделки хлопчатобумажных тканей, и схема отдел-  
ки, включая крашение в средние и темные оттенки  
смесей с I. И. Фодиман

**41996. Различные виды обработок триацетатного  
волокна. Энисхенелин** (Zur Ausrüstung von  
Gellulose triacetatfasern. Aenishänslin R.),  
Ciba — Rundschau, 1956, № 127, 37—40 (нем.)

Триацетатное волокно и ткани из него подвергаются  
различным видам обработок с целью оптич. отбели-  
вания, матирования, гидрофобирования, придания не-  
сминаемости, водостойчивости, мягкости грифу  
и т. п. В статье изложены рецептуры пропиток

и указаны марки применяемых вспомогательных в-в.

Г. Смирнова

41997. Химические методы противоусадочной отделки целлюлозных тканей. Ожел (Chemiczne metody zapobiegania kurczliwości tkanin celulozowych. Orzeł Mięczyński, Przem. włókienniczy, 1957, 11, № 9, 445—449 (польск.).

Анализ причин, обуславливающих усадку целлюлозных, в особенности, тканей из искусств. волокон. Особенности хим. методов обработки: HCON, глиоксалем, производными формалина, мочевино- и меламина-формальдегидными смолами, продуктом X-2 (продукт конденсации ацетона с HCON), продуктом «Авкосет» (применение HCON в присутствии оксигликоцеллюлозы). Характеристика польских продуктов — антимоля ФМ, Мелаформа ВМ — 100. Задачи польской текстильной пром-сти в области противоусадочной отделки.

И. Фодиман

41998. К теории и практике противоусадочной отделки шерстяных материалов. Гейдлер, Мотлова-Юренкова (Přispěvek k problému a k praxi nesráživé úpravy vlněného zboží. Heidler Karel, Motlová-Jurenková Eva), Textil, 1956, 11, № 5, 147—151 (чешск.).

Обзор методов противоусадочной отделки: применение синтетич. смол, хим. способы — обработка ферментами, формальдегидом, хлором. Подробная характеристика метода обработки жидким хлором. И. Фодиман

41999. Исследования в области шерстяного волокна. Хауитт (Research on the wool fibre. Howitt F. O.), Wool Rec. and Text. World, 1957, 92, № 2526, 31, 33 (англ.).

Обзор восьми докладов, прочитанных на секции по противоусадочной и противомольной обработке Международной конференции по исследованиям шерсти, проходившей в Австралии: методы предохранения шерсти от свайливания путем обработки смолами, механизм действия смол; методы противоусадочной отделки; обработка спирт. р-ром N-метоксиметилпиперидона (Каталон ПА); противомольная обработка поверхностноактивными сульфонатами и инсектицидами (Альдрин, Диельдрил и ДДТ); перспективы применения шерсти в связи с конкуренцией со стороны хим. волокон.

И. Фодиман

42000. Применяемые в отделке вещества, придающие тканям невоспламеняемость и негорючесть. Барбера, Буснелли (Sostanze ingiughe o incombustibilizzanti usate in finissaggio. Barbera Aldo, Busnelli Armando), Laniera, 1956, 70, № 1, 37, 39, 41, 43, 45, 47, 48, 49, 51 (итал.).

Описание свойств и характеристика огнеупорного действия продуктов, выделяющих при действии тепла негорючие газы:  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ;  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ;  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ;  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , а также продуктов, плавящихся при действии тепла и образующих стекловидную массу, защищающую ткань —  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ;  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ;  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Огнеупорные пропитки на основе эфиров целлюлозы. Другие методы огнеупорной пропитки: метод Перкина (обработка  $\text{Na}_4\text{SnO}_4$ ); метод Опенгейма (обработка  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ); метод Тэйка (пропуск ткани, пропитанной олеатом натрия, между графитовым катодом, на котором находится  $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Al}$ , и алюминиевым анодом. Рецептуры пропиток.

И. Фодиман

42001. Отделка хлопчатобумажных тканей с целью получения тканей, не требующих глажения после стирки. Боргетти (Wash and wear finishes on cotton fabrics. Borghetty Hector C.), Amer. Dyestuff Reporter, 1956, 45, № 20, P733—P735 (англ.). Термопластичные смолы дают лучший эффект прочной к стирке несминаемой отделки на хлопчатобумажных тканях, чем термореактивные. Мочевиноформаль-

дегидные смолы не удовлетворяют ни в каком отношении. Меламиновые смолы, хотя и желтеют в присутствии хлора, но обладают свойством задерживать разрушающее действие хлора на волокно. Введение в рецептуру смол «реактивного» типа позволяет улучшить стойкость отделки к стирке и избежать пожелтения от хлора. Однако как меламиновые, так и реактивные смолы обуславливают потерю механич. свойств волокон, чего не наблюдается при применении термопластичных смол (напр., акриловых). Рекомендуется совместное применение термореактивных и термопластичных смол с целью использования их, друг друга дополняющих, свойств.

З. Панфилова

42002. Отделка смешанных тканей из шерсти и синтетических волокон. IV. Хьюэлл (Die Ausrüstung von Mischgeweben aus Wolle und Chemiefasern. IV. Whewell C. S.), Melliand Textilber., 1956, 37, № 5, 601 (нем.).

Смешанные ткани можно гладить обычными методами. Лучший результат дает гидравлич. способ глажения, но этот способ слишком дорог. Несминаемая отделка в отдельных случаях ухудшает гриф ткани. Смеси шерсти с ацетатным шелком или пайловом не требуют несминаемой отделки, особенно тогда, когда в смеси содержится не менее 50% шерсти. Часть III см. РЖХИМ, 1957, 49203.

О. Славина

42003. Азуринол — новый усовершенствованный препарат для консервирования рыболовных сетей. I. Замфиреску (Azurinolul — un nou produs perfectionat pentru conservarea plaselor pescărești. I. Zamfirescu Mircea), Rev. ind. aliment. prod. animale, 1957, № 4, 19—22 (рум.).

Разрушение целлюлозы под действием микроорганизмов. Причины разрушения текстильных материалов, применяемых при рыбной ловле. Технич. требования, предъявляемые к консервирующим в-вам, применяемым для сетей и других рыболовных принадлежностей. Методы консервирования путем пропитки в одной ванне: каменноугольной смолой, антраценовым маслом и каменноугольной смолой, вареным льняным маслом.

И. Фодиман

42004. Пропитка сетей. Зауха (Impregnacja włóków. Zaucha J.), Techn. i gospod. morska, 1956, 6, № 5, 135—136 (польск.).

Анализируя разные методы консервирования сетей, автор считает наиболее экономичным и целесообразным метод, основанный на крашении медьсодержащим сернистым красителем и последующей обработке эмульсией смолы.

И. Фодиман

42005. Водоупорная пропитка тканей силиконовыми препаратами. Росцишевский (Impregnacja wodoodporna tkanin preparatami silikonowymi. Rościszewski P.), Przem. chem., 1957, 13, № 10, 567—572 (польск.).

Обзор литературы по вопросу о водоупорной пропитке силиконами. Анализируя литературные данные о результатах испытания различных тканей, пропитанных немецкими и американскими силиконовыми препаратами и парафиновым препаратом, автор приходит к выводу, что силиконы нельзя считать универсальной пропиткой для тканей из различных волокон: лучше всего они подходят для тканей из полиамидных волокон, затем для тканей из искусств. волокон.

И. Фодиман

42006. Увеличение срока службы технических тканей с помощью покрытий. Пинно (Coatings multiply industrial-fabric uses. Pinault Robert W.), Text. World, 1957, 107, № 4, 132—133, 252 (англ.).

Краткая заметка о технич. тканях, покрытых эластомерами и пластиками: особенности методов покрытия, свойства и области применения тканей.

О. Славина



**42007. Значение вискозного штапельного волокна в крашении и современных методах отделки. Херинг** (Die Bedeutung der Viskose — Zellwolle in der Färberei und in der modernen Ausrüstung. Haering Peter), Textil-Rundschau, 1955, 10, № 1, 9—11 (нем.)

Краткое содержание доклада, посвященного вопросам облагораживания вискозного штапельного волокна, обеспечившего его самостоятельное значение как текстильного материала. И. Фодиман

**42008. Применение в текстильных изделиях устойчивых поглотителей ультрафиолетового света. Ганц** (Textile uses for stable ultraviolet light absorbers. Gantz G. M.), Text. Bull., 1956, 82, № 12, 89—91 (англ.)

Для уменьшения разрушающего действия на текстильные материалы УФ-части солнечного спектра рекомендуется применение в качестве поглотителей (I) ее производных 2-оксibenзофенона, выпускаемых различными фирмами под названиями Uvinuls, Absorbers UV. I могут быть введены в покрытия или эластичные пленки, служащие как бы оптич. фильтрами для защиты субстрата, или непосредственно в защищаемый материал (полимеры, эфиры целлюлозы) в качестве стабилизаторов. Защитить окраски на текстильных материалах можно нанесением на них тонкой пленки синтетич. смолы, содержащей I (погружением в латекс). Эффект защиты зависит от толщины нанесенного слоя, а также от критич. области длин волн, в которой происходит наибольшее выцветание. Так, для красителей, выцветающих главным образом в красной части спектра, защита указанным способом не достаточно эффективна, но эффективна для красителей, выцветание которых происходит в УФ-области. Однако поверхностное отложение I не является достаточно прочным. Некоторые производные бензофенона могут быть введены внутрь синтетич. волокна, подобно ацетатным красителям, в процессе обычного крашения или при крашении волокна в массе (прядении), благодаря чему I более прочно удерживается волокном. Введение I в неокрашенные волокна (хлопок, шерсть, нейлон, дакрон) также дает значительную защиту самого волокна от разрушающего действия УФ-света (сохранение крепости). Приведены результаты определения прочности разных стабилизированных и нестабилизированных волокон после 60-дневной экспозиции. З. Панфилова

**42009. Роль видимых, ультрафиолетовых и инфракрасных лучей в текстильной промышленности. Липич** (Uloga vidljivih, ultraljubičastih i infracrvenih zraka u tekstilnoj industriji. Lipič Boris), Tekstil, 1956, 5, № 7, 528—534 (сербо-хорв.; рез. англ., франц., нем.)

Рассмотрены: связь строения красителя с его цветом, влияние УФ-лучей на волокно и краситель, получение, свойства и использование ИК-лучей, в частности для сушки текстиля. З. Бобырь

**42010. Текстильные вспомогательные вещества. Маннек** (Textilhilfsmittel. Manneck H.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1956, 82, № 14, 397—398 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Свойства и области применения различных марок текстильных вспомогательных в-в анионоактивного и неионогенного характера Witopal и Witopon, обладающих моющим, смачивающим, диспергирующим действием и большей или меньшей пенообразующей способностью. З. Панфилова

**42011. Об использовании крахмала для приготовления загустки.** — Чжунго фанчжи, 1955, № 7, 26—28 (кит.)

Описано приготовление загустки (I) действием NaOH на крахмал и применение ее в печатной краске.

Указывается, что в присутствии гидросульфита натрия I густеет и теряет вязкость, вследствие чего ее не следует применять в печатной краске, содержащей гидросульфит. I не может полностью заменить обычную загустку и поэтому I рекомендуется применять в смеси с обычной. Приведены два рецепта приготовления I: на 100 кг I сухого крахмала 6 кг, едкого натра уд. в. 1,383 12 кг, воды 82 кг; сухого крахмала 7,5 кг, едкого натра уд. в. 1,383 20 кг, воды 72,5. При приготовлении I NaOH добавляется в два приема. А. Зоннтаг

**42012. Быстрый метод определения жира на волокне. Кончинская, Хлыничак** (Szybka metoda oznaczania tłuszczu na włóknie. Korczyńska Maria, Hłyńczak Alina), Przem. włókienniczy, 1957, 11, № 7, 338—340 (польск.)

Подробное описание методики и результаты определения жира в аппарате Сокслета экстракцией эфиром на холоду. Определение продолжается 30 мин. Результаты не менее точны, чем при обычной экстракции. Несколько более низкие цифры автор объясняет тем, что при обычной экстракции происходит гидролиз мыла, всегда содержащегося на волокне. И. Фодиман

**42013. Методы идентификации шлихтующих веществ на тканях из синтетических волокон. Тромер** (Identification of sizings on fabrics woven from synthetic filament yarn. Trommer Charles R.), Text. Res. J., 1957, 27, № 1, 66—72 (англ.)

Подробно описан систематич. ход качеств. анализа шлихтующего состава неизвестного типа. Методика разработана применительно к наиболее применяемым шлихтам: желатина (I), крахмал (II), полистироловая смола Стаймер С (III), Стаймер Р-натриевая соль препарата Стаймер ЛФ (IV), полиакриловая к-та — Ортокрил 25, Гудрайт ТС-20, Акризол А-1 (V), полиметакриловая к-та Тайз (VI), поливиниловый спирт — Эльванол ПМ-90 (VII), Стаймер ЛФ — щелочерастворимый поливиниловый сополимер (VIII), Эльвалан — то же (IX), прядильные (X) и смазочные (XI) масла. Последовательно применяются следующие реактивы: фелингов р-р,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , NaOH (обнаруживаются I), разб. р-р  $\text{J}_2$  (обнаруживается II), HCl,  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{J}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$  (обнаруживается IV), конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с последующим титрованием NaOH (обнаруживаются III и VI),  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  (обнаруживается V), р-р таннина (обнаруживается VII), HCl,  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{J}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$  с последующей обработкой конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (обнаруживаются VIII, IX, X и XI). Приведены методики приготовления реактивов, в частности, дополнительных и вышеупомянутым, для подтверждения идентификации. И. Фодиман

**42014. Потенциометрическое определение содержания соды и едкого натра в варочных ваннах. Выцовская** (Potenciometrické stanovení obsahu sody a louhu sodného ve vyvřecích lazních. Vicořská Hana), Textil, 1956, 11, № 4, 114—116 (чешск.)

Теоретический анализ р-ций, протекающих при титровании  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и NaOH. Результаты потенциометрич. титрования различных отварочных ванн, показывающие отклонение полученных кривых от теоретич., объясняемое влиянием наличия крахмала в ваннах, вследствие неполноты расщепления. И. Фодиман

**42015. О методах обозначения окрасок и определения различий окрасок при помощи приборов и без них. Заушница** (O instrumentálních i neinstrumentálních methodach oznaczania i rachunku barwy oraz różnicy barwy. Zausznica Adam), Przem. włókienniczy, 1957, 11, № 4, Biul. lab. kolorystyczn., 7—8 (польск.)

Вывод ф-лы для определения различий в окрасках ( $\Delta E$ ) или единицы NBS (Национальное Бюро стандартов). Предложенные в последнее время ф-лы: Ханте-

ра, Скофильда, Никерсона и Штульца и др. Области и условия практич. применения названных ф-л и системы обозначения цвета по Манселлу. И. Фодиман 42016. Новый метод количественного определения содержания индиго на шерсти и хлопке. Ха-ч-о-и (Nuovo metodo per la determinazione quantitativa dell'indaco su lana e su cotone. Khachoyan J.), Tintoria, 1957, 54, № 9, 356—361 (итал.)

Описание и результаты эксперим. исследования метода определения, основанного на экстрагировании индиго с окрашенной шерсти обработкой *o*-хлорфенолом при  $t$ -ре  $\sim 100^\circ$ , и последующего колориметрирования полученного р-ра, по сравнению с калибровочной кривой, полученной на основании колориметрирования р-ров индиго в *o*-хлорфеноле или  $H_2SO_4$ . Таким же путем может быть определено содержание индиго в красильной ванне в виде лейкоиндиго. Описание методик определения индиго на хлопке путем экстрагирования его лед.  $CH_3COOH$  и определения индиго на хлопке в присутствии основных красителей и на шерсти в присутствии кислотных и протравных красителей.

И. Фодиман 42017. Определение эффективности растворителей путем титрования. Дедиц (Titrací stanovení účinnosti rozpouštědel. Dědic Zdeněk), Textil, 1956, 11, № 6, 180—181 (чешск.)

Для установления эффективности р-рителей для индигозоль и кислотных красителей рекомендуется следующий метод: в сосуд отвешивают 5 г индигозоля О4Б, добавляют 20 г воды и тщательно размешивают; к полученной суспензии добавляют из бюретки испытуемый р-ритель при постоянном перемешивании; к концу титрования его добавляют по каплям и после каждой капли тщательно перемешивают. Конец титрования устанавливают по изменению окраски индигозоля (с оливково-серого на коричнево-черный) и исчезновению на дне сосуда нерастворившихся частичек индигозоля. Этим методом исследовались 7 р-рителей, которые по эффективности расположились в ряд: триэтиленгликоль, Лихромаль Д (смесь 80% этилового эфира тригликоля и 20% глицоля), диэтиленгликоль, Лиотен ТГ (Глицин А, Лиопринт Г (все три — тридиэтиленгликоль) и моноэтиленгликоль.

И. Фодиман 42018. Испытание негорючести текстильных изделий. Горак (Zkoušení nehořlavosti textilií. Horák Otakar), Textil (Českosl.), 1957, 12, № 11, 419—421 (чешск.)

Характеристика основных терминов, описывающих негорючесть тканей. Классификация огнеупорных тканей. Описание приборов и методик определения воспламеняемости и горючести текстиля: стандартный чехословацкий прибор, вертикальный прибор Института органич. синтеза, прибор «Колумбия» Института отделки и дугообразный прибор того же Института.

И. Фодиман 42019. Определение силиконов на ткани, подвергнутой водоупорной отделке. Петертилл (Stanovení silikonů na vodoodpudivě upravených tkaninách. Peterťill Josef), Textil (českosl.), 1957, 12, № 11, 422—423 (чешск.)

Содержание силиконов определяется по измененной методике Петти следующим образом: в стеклянный сосуд из боросиликатного стекла емк. 600 мл, снабженный притертой крышкой с обратным холодильником, приливают 30 мл конц.  $H_2SO_4$  и вносят навеску ткани 5—10 г, закрывают крышкой с холодильником, вливают через верхний конец холодильника 10 мл  $HNO_3$  (65%). Сосуд вращением размешивают, добавляют по 10 мл всего 35 мл  $HNO_3$ , все время размешивая; при смешивании к-т происходит подъем т-ры и образец растворяется. После окончания выделения

пены сосуд ставят на треножник с сеткой и нагревают постепенно до кипения, держат на кипу 20 мин., оставляют охладиться и добавляют 10 мл  $HNO_3$  (65%) и 2 мл  $HClO_4$  и снова нагревают на сетке 20 мин., при этом цвет смеси становится оранжево-коричневым (из черного), прекращают нагревание, добавляют еще 10 мл  $HNO_3$  и 2 мл  $HClO_4$  и нагревают снова 20 мин. Эту операцию повторяют до тех пор, пока не получится прозрачный бесцветный или слабо-желтый р-р. Холодильник прополаскивают небольшим кол-вом  $HNO_3$  и снимают; таким же образом прополаскивают крышку, сосуд с р-ром покрывают часовым боросиликатным стеклом и нагревают на сетке, при этом объем уменьшается на 25—30 мл. Р-р охлаждают до комнатной т-ры и разбавляют при постоянном перемешивании дистил. водой, доводя объем до 150—200 мл, добавляют 2 мл конц.  $HCl$ , нагревают 10 мин. и фильтруют в горячем состоянии через фильтр (синяя лента), промывают вначале 1%-ной горячей  $HCl$ , а затем водой. Стенки сосуда протирают фильтровальной бумагой, которую прибавляют к основному фильтру. Фильтры сжигают в платиновом тигле и определяют вес сухого в-ва, представляющего смесь  $SiO_2$  с остатками загрязнений, в частности щелочами. Добавлением к тиглю нескольких капель  $H_2SO_4$  и 40 мл 40%-ной  $HF$  удаляют  $SiO_2$ , взвешиванием остатка определяется содержание  $SiO_2$ . Метод дает результаты, отличающиеся в двух определениях на 0,005%.

И. Фодиман

42020 П. Обработка для кондиционирования текстильных волокон. Нельсон, Дейтсер, Хефти (Textile fiber conditioning treatment. Nelson Roy F., Deutser Alton J., Hefty Melvin R.) [Texaco Development Corp.], Канадск. пат. 520106, 27.12.55

Патентуется метод однородной обработки некрученных и невытянутых текстильных волокон путем насыщения смеси, состоящей из светлого рафинированного минер. масла и древесной смолы. Масло должно иметь вязкость, характеризующуюся временем истечения 35—75 сек. при  $t$ -ре  $37,5^\circ$ , его берут 0,2—0,4% от веса волокна. Смолы берут 5—20% от веса масла.

П. Морыганов

42021 П. Способ бактериологического вымачивания целлюлозных материалов. Прево, Рено (Procédé de rouissage bactériologique de matières cellulosiques. Prevot André-Romain, Raynaud Marcel), Франц. пат. 1124275, 8.10.56

Текстильное сырье вымачивают при  $t$ -ре  $30$ — $40^\circ$  в воде, в которую введена анаэробная культура «*Clostridium butyricum* С 8» на среде растительного происхождения, напр. суспензии картофеля, свеклы, земляной груши, кукурузы или растительных белков. Пример: 1 вес. ч. картофеля разваривают в автоклаве паром, затем размешивают при помощи механич. мешалки и разбавляют 10 ч. простой воды. Смесь переводят в бродильный чан из нержавеющей стали с двойной рубашкой и стерилизуют паром, циркулирующим в двойной рубашке. Затем смесь охлаждают, пропуская в рубашку холодную воду, и поддерживают  $t$ -ру смеси при  $37^\circ$ . В эту среду производят посев 18-часовой культуры «*Clostridium butyricum* С 8», приготовленной в атмосфере азота. По окончании разведения культуры массу переносят в чан для вымачивания в кол-ве 1/50—1/100 от общего кол-ва жидкости в чану. Вывамачивание производят при постоянной  $t$ -ре  $30$ — $40^\circ$  для льна в течение 2 дней, для джута и рами в течение 4—5 дней.

О. Славина

42022 П. Способ регенерации жидких углеводородов, применяемых в качестве моющего средства при мойке сырой шерсти. Борк (Method of rejuvenating a liquid hydrocarbon washing agent used in washing



raw wool. Borck Alfred Gerhard) [Aktiebolaget Separator]. Пат. США 2755222, 17.07.56

Отходный жидкий углеводород, содержащий грязь, жиры и воска, пропускают через зону нагрева под давлением выше атмосферного и нагревают до температуры выше его точки воспламенения, при этом жиры и воска растворяются, затем охлаждают под давлением выше атмосферного до температуры ниже точки воспламенения, с образованием переохлажденного пара жиров и восков в моющем средстве, после чего грязь, извлеченную из шерсти, отделяют до кристаллизации жиров и восков.

**И. Фодиман**  
**42023 П. Способ обработки шерсти и других животных волокон активным хлором. Хейдлер** (Způsob spracování vlny a jiných zvířecích vláken aktivním chlorem. Heidler Karel). Чешск. пат. 85656, 15.06.56

Способ обработки животных волокон при pH 3,5, отличающийся тем, что гипохлорит щел. металла добавляют в ванну, в которой происходит обработка, постепенно, притом в таком количестве, чтобы концентрация активного хлора не превышала 0,1 г/л. Шерсть можно обрабатывать в виде волокна, пряжи, ткани или трикотажа в обычных аппаратах и красить непосредственно после обработки хлором. Обработанная рекомендуемым способом шерсть отличается более высоким качеством и повышенной накрашиваемостью.

**И. Фодиман**  
**42024 П. Шлихтование и (или) крашение пряжи. Риветти** (Sizing and/or dyeing of yarns. Rivetti S.). Англ. пат. 718460, 17.11.54

При крашении и шлихтовании пряжи сматывается с бобины и посредством берда отдельные нити располагаются параллельно друг другу в горизонтальной плоскости по отношению к красильной или шлихтовальной машине. Затем обработанная пряжа, пройдя через сушилку и отделочные ролики, наматывается на бобины. Смотывание пряжи с бобины осуществляется посредством дискового тормоза, регулирующего натяжение нити. Ролики в красильной или шлихтовальной коробке покрыты слоем резины. Сама коробка может быть установлена выше или ниже. По выходе из коробки пряжа захватывается гладкими роликами и, пройдя по рифленому цилиндру, поступает в сушилку. Высушенная пряжа по роликам подается к покрытому сукном цилиндру, с которого и поступает для крестовой намотки на раму с бобинами. Машина снабжена спец. приспособлением для электроостанова в случае обрыва нити.

**П. Морыганов**  
**42025 П. Оптические отбеливающие вещества. Митровский, Петерсен, Байер** (Optische Aufheller. Mitrowsky Alexander, Petersen Siegfried, Bayer Otto) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 964315, 23.05.57

Применение в качестве оптич. отбеливающих в-в (I) водорастворимых производных 4,4'-диаминостильбена, у которых одна аминогруппа замещена на кислотный остаток ар-тетрагидронафталинкарбоновой кислоты, содержащей по крайней мере одну алкоксигруппу и, возможно, другие заместители, а другая аминогруппа замещена тем же или другим бесцветным кислотным остатком, остатком карбаминовой кислоты или 1,3,5-триазиновым кольцом или замкнутым путем включения в гетероцикл, преимущественно в триазоловое кольцо. Примеры. 1. В мыльный порошок, полученный (в %) из 40 омывенной жирной кислоты, 20  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 10  $\text{NaHCO}_3$ , 20 безводн. фосфатов, 6  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , уд. в. 1,357, 6 пербората натрия, 3  $\text{MgSiO}_3$ , добавляют р-р 0,0002—0,003% 4,4'-ди-(1,2,3,4-тетрагидро-6-метокси-7-нафтоламино)-стильбен-2,2'-дисульфокислого Na (II). Полученный из указанной смеси мыльный порошок применяют для стирки белья. II получают следующим образом: 50 ч. 1,2,3,4-тетрагидро-6-метоксинафталин-7-

карбоновой кислоты превращаются в бензольном р-ре действием тионилхлорида в хлорангидрид; последний растворяют в 200 ч. бензола, и р-р прибавляют по каплям к 50 ч. 4,4'-диаминостильбен-2,2'-дисульфокислого Na, растворенным в 400 ч. воды и перекрытым 200 ч. бензола; реакционная смесь должна быть нейтральной, что достигается постоянным прибавлением NaOH; после окончания р-ции бензол отгоняется водяным паром. 2. В качестве I применяется Na-соль 4-(1,2,3,4-тетрагидро-6-метокси-7-нафтоламино)-4'-[2,4-диамино-1,3,5-триазил-(6)-амино]-стильбен-2,2'-дисульфокислоты, которая получается следующим образом: 4,4'-нитроамино-стильбен-2,2'-дисульфокислота (III) обрабатывается обычным способом хлористым циануром, кипятится с аммиаком и восстанавливается. 30 ч. полученного соединения суспендируются в 50 ч. воды и 50 ч. ацетона. К суспензии прибавляют по каплям при 10° р-р 15 ч. хлорангидрида 1,2,3,4-тетрагидро-6-метоксинафталин-7-карбоновой кислоты в 30 ч. бензола. Реакционная смесь должна быть нейтральной. I выпадает в течение 10 час. 3. В качестве I применяются продукты конденсации 2 молей хлорангидрида 1,2,3,4-тетрагидро-6-метокси-7-нафтольной кислоты с 1 молем 4,4'-диаминостильбен-2,2'-дисульфокислоты или конденсации 1 моля хлорангидрида 1,2,3,4-тетрагидро-6-метокси-7-нафтольной кислоты (IV) с восстановленным продуктом р-ции 1 моля фенилизонаната с 1 молем III. 4. Чистую вытравную белую на окрашенной прямым красителем хлопчатобумажной ткани получают при добавлении к нейтр. ронгалитной вытравке Na-соли смешанной мочевины из 4-(1,2,3,4-тетрагидро-6-метокси-7-нафтоламино)-4'-аминостильбен-2,2'-дисульфокислоты и N-амино-н-пропилипролидона. Эту Na-соль получают из гидрированного продукта реакции акрилнитрила с  $\alpha$ -пирролидоном действием Na-соли III (по франц. пат. 872920) с последующим восстановлением и р-цией в формамиде с IV.

**И. Фодиман**  
**42026 П. Стабилизация и придание жесткости тканям. Мекленберг, Питере** (Setting and stiffening fabrics. Mecklenburgh George Kevin, Peters Harry Wade, Shaw Stanley) [British Nylon Spinners Ltd]. Пат. США 2734001, 7.02.56

Способ стабилизации и придания жесткости тканям, содержащим  $\geq 50\%$  по весу высокомолекулярных синтетич. волокон (полиамидных и полиэфирных), заключается в обработке ткани водн. р-ром соли (I) таким образом, что на ткани остается  $1/8$ —10 вес. % I, сушке и термич. обработке ткани при температуре 10—170° ниже температуры плавления синтетич. волокна. Сушка осуществляется горячим воздухом, паром, ИК-лучами в течение 20—30 сек. В качестве I применяются такие соли, катион которых образует амфотерные бесцветные окислы, а анион — производное летучих неорганич. кислот, кипящих < 100°, напр.,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{SnCl}_4$ . Пример. Ткань из полигексаметиленадинамида погружается в 5%-ный водн. р-р  $\text{ZnCl}_2$  и пропускается через валы плосковки до привеса 25% от веса ткани. Пропитанная ткань высушивается при 130°, промывается холодной водой, содержащей  $1/2\%$   $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , до нейтр. р-ции и стабилизируется при 216° в течение 30 сек. Б. Киселев

**Б. Киселев**  
**42027 П. Способ и устройство для наматывания лент при мокрых обработках в циркулирующей ванне** (Procédé et dispositif pour enrouler des rubans en vue des traitements humides par circulation du bain) [Clermont Bonte et Fils]. Франц. пат. 1117011, 15.05.56

Для наматывания полотна из некоторого количества лент, сложенных вместе без перекрещивания, служат следующие устройства: 1) устройство для разматывания лент, состоящее из барабаника с четырьмя неподвижными брусками и двумя подвижными брусками, служащими для приема складываемых кусков ненапрянутых лент и последующего их натяжения: если

ленты намотаны на картонные трубки, то вместо брусьев можно применять просто ось; 2) направляющий гребень, образованный несколькими посаженными на ось вращающимися кольцами, соответствующими ширине лент; на каждом кольце укреплена пластинка, которая может либо подниматься для направления лент, либо опускаться, чтобы не мешать их прохождению; расстояние между двумя последовательными пластинками кратно ширине обрабатываемых лент; 3) неуправляемый вал, на котором ленты раскладываются с рядом лежащими кромками; 4) устройство для регулирования наклона брусьев, а следовательно, натяжения полотна лент, проходящих между брусьями; 5) перфорированный цилиндр для приема и намотки лент, скорость вращения которого регулируется с помощью редуктора. О. Славина

**42028 П.** Методы и аппараты для обработки текстильных и им подобных материалов. Ханней, Килби (Methods of, and apparatus for, treating textile and like materials. Hannay Robert S., Kolby William) [Standfast Dyers & Printers Ltd]. Канадск. пат. 513794, 14.06.55

Патентуется способ и аппарат для обработки текстильных материалов при повышенных т-рах р-рами различных в-в, в том числе и красителей. Для этого пропитанный каким-либо р-ром материал пропускается через U-образную коробку, наполненную расплавленным металлич. сплавом, не реагирующим с растворенным в-вом и самим текстильным материалом. На поверхности расплавленного металла находится р-р соли, напр. NaCl и Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, фиксирующей краситель. Приводится эскиз U-образной коробки для обработки материала в расплавленном сплаве. П. Морыганов

**42029 П.** Крашение и другие подобные обработки текстильных материалов. Ханней, Килби (Dyeing or like treatment of textile or like materials. Hannay Robert S. E., Kolby William) [Standfast Dyers & Printers Ltd]. Канадск. пат. 513797, 14.06.55

Патентуется способ обработки (в частности, крашения) в ваннах из расплавленных металлич. сплавов. Материалы до поступления в ванну непрерывно пропитываются соответствующим р-ром, который непрерывно поступает на поверхность расплавленного металла в подогретом до 80° виде. Приводится схема аппарата. П. Морыганов

**42030 П.** Крашение материалов из органических производных целлюлозы. Салвин (Dyeing organic derivative of cellulose materials. Salvin Victor S.) [Celanese Corp. of America]. Пат. США 2754171, 10.07.56

Материалы из сложных и простых эфиров целлюлозы, напр. ацетилцеллюлозы (АЦ), окрашивают в синий цвет путем одновременного нанесения на волокно амина и соответствующего азотола (напр. погружением в ванну, содержащую обе составляющих), диазотирования амина на волокне и проведения заключительной стадии образования красителя для получения правильного синего цвета в щел. среде и в присутствии полиоксиэтиленсорбитового эфира алифатич. к-ты с длинной цепью (в кол-ве 0,5—2% от объема ванны) в качестве способствующего набуханию средства. В отсутствие последнего образуется фиолетовая или пурпурная окраска неудовлетворительного оттенка. АЦ-пряжу при 75° погружают на 60 мин. в ванну, содержащую 2% 4-бензоиламино-2,5-диэтоксанилина и 3% (от веса пряжи) о-толуида 2,3-оксинафтойной к-ты, диазотируют 30 мин. при 25° в ванне, содержащей 2 г/л NaNO<sub>2</sub> и 5 г/л CH<sub>3</sub>COOH, промывают и проявляют в течение 1 часа при 75° и pH 9 в ванне, содержащей 1 г/л мыла и 1,5 об.% альдозоля С (продукт конденсации 1 моля каприновой к-ты с 2-молями диэтанолamina) или «атлас G-1020» (полиэтиленсорбитовый моно-

эфир лауриновой к-ты) или «нонизол 100» (полиэтиленгликолевый моноэфир лауриновой к-ты).

В. Уфимцев

**42031 П.** Способ улучшения прочности окрасок прямыми красителями на целлюлозных волокнах. Цервек, Хонольд (Verfahren zur Verbesserung der Echtheitseigenschaften von Färbungen mit substantiven Farbstoffen auf Cellulosefasern. Zerweck Werner, Honold Ernst) [Cassella Farwerke Mainkur A.-G.]. Пат. ФРГ 958379, 21.02.57

Способ улучшения прочности окрасок путем обработки р-рами солей четвертичных аммониевых оснований, полученных при исчерпывающем алкилировании полиалкиленполиаминов (I), отличающийся тем, что применяются производные I, образующиеся при полимеризации алкилениминов и последующем превращении в четвертичные соединения. Пример. 88 ч. 50%-ной пасты полиэтиленмина растворяют в 600 ч. воды; к р-ру добавляют при перемешивании в течение нескольких часов 290 ч. диметилсульфата, причем для обеспечения щелочности р-ции постепенно добавляют 145 ч. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Т-ра реакционной смеси поддерживается при 15—20° путем внешнего охлаждения и после окончания добавления реагентов смесь размешивается несколько часов при 20—30°. Затем отфильтровывают от Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и добавляют воды до получения 3,3%-ного р-ра, т. е. до 1340 ч. 10 кг целлюлозного волокна, окрашенного обычным способом прямым красителем, подвергают последующей обработке в 200 л ванне, содержащей 4 г/л указанного выше продукта р-ции полиэтиленмина с диметилсульфатом. И. Фодиман

**42032 П.** Крашение производных целлюлозы кубовыми красителями. Олпин, Джексон (Vat dyeing of cellulose derivatives. Olpin Henry C., Jackson Tom) [British Celanese Ltd]. Канадск. пат. 512686, 10.05.55

Крашение текстильных материалов из органич. эфиров целлюлозы (напр., ацетата целлюлозы) состоит в том, что материалы пропитывают водн. суспензией невосстановленного кубового красителя, водорастворимого тиоцианата, ронгалита, моноэтаноламина и карбоната щел. металла. Содержание моноэтаноламина 5—20%, тиоцианата натрия 10—15%, процентное содержание моноэтаноламина и тройное процентное содержание карбоната щел. металла в сумме составляет от 10 до 25, пропитанный материал высушивают и запаривают, а затем окисляют. Для печати в указанный состав вводят дополнительно соответствующую загустку. З. Панфилова

**42033 П.** Способ образования пригодных для крашения волокон лейкопроизводных красителей, полученных из осерненных антрацена и карбазола или одного карбазола. Герлях, Драган (Sposób wytwarzania leukopochodnych barwników otrzymywanych z siarkowanego antracenu i karbazolu lub tylko karbazolu, nadających się do barwienia włókien. Gierlach Jan, Dragan Czesław) [Laboratorium Kolorystyczne]. Польск. пат. 37581, 1.02.56

Способ отличается тем, что из р-ра щел. соли, полученной при восстановлении красителей гидросульфитом, действием CO<sub>2</sub> выделяется свободное лейкосоединение в виде осадка, который отфильтровывается и промывается водой. Примеры. 1. 100 г продукта осернения антрацена (кубового оливкового) нагревают с 4000 мл воды и 250 мл NaOH 30%-ного до 80°; к смеси добавляют 150 г Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> в порошке, нагревание прекращают и смесь перемешивают 15 мин. до полного перехода в куб. Оставляют стоять для осаждения нерастворимых, сливают с осадка и при 60° через р-р пропускают CO<sub>2</sub> до прекращения выделения осадка лейкосоединения; осадок отфильтровывают и промывают водой. 2. 100 г продукта осернения карбазола в сме-



си с 5000 г воды и 60 мл NaOH 30%-ного нагревают до 70°, добавляют 100 г  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ , перемешивают при 60° 15 мин., затем оставляют стоять на 15 мин., декантируют и выделяют лейкосоединение действием  $\text{CO}_2$ . Из полученных по примерам (1) и (2) паст получают перемешиванием с водой суспензии, которыми пропитывают ткани в ванне, содержащей 10—40 г пасты и 90—60 мл воды. Пропитанную ткань после сушки проводят через щел. р-р гидросульфита, нагретый до 70°.

И. Фодиман

**42034 П.** Способ фотохимического образования азотистой кислоты на тканях и других волокнистых материалах. Шенский-Турский, Левандовский (Sposób fotochemicznego uzyskiwania kwasu azotowego na tkaninach lub innych wyrobach włókienniczych. Szczęsny Turski Józef, Lewandowski Jerzy) [Laboratorium Kolorystyczne]. Польшк. пат. 36951, 20.01.56

Патентуется способ крашения щел. солями сернокислых эфиров лейкосоединений кубовых красителей, отличающийся тем, что ткань пропитывается р-ром лейкосоединения, содержащим нитрат металла в сильно щел. среде, а затем подвергается действию УФ-лучей и после облучения обрабатывается р-ром к-ты, выделяющей азотистую к-ту из образовавшегося нитрата металла. Можно также применять нитрат, обладающий способностью гидролизаться под действием воды, вследствие чего азотистая к-та образуется непосредственно при облучении. Пример. Ткань плюсюют р-ром, содержащим 20 г натриевой соли сернокислого эфира лейко-индиго, 200 г  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ , кристаллич. или  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  или  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  и 880 г воды; отжимают до 100% влажности, сушат в темноте при низкой т-ре, облучают и быстро пропускают через р-р, содержащий в 1 л 20 мл  $\text{HCOOH}$  80%-ной (или лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), обрабатывают в р-ре, содержащем на 1 л 2 мл NaOH 40%-ного, прополаскивают и сушат. В случае  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  пропуск ткани через р-р к-ты не производится.

И. Фодиман

**42035 П.** Способ электролитического травления граверов на печатных валах для текстиля. Вронский (Sposób elektrolitycznego trawienia wgłębién deseniowych na wale do druku tkanin. Wronski Włodzimierz) [Instytut Włókiennictwa]. Польшк. пат. 38975, 20.02.56

Способ отличается тем, что в качестве электролита применяется  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  в присутствии восстановителя, напр.  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , а электролиз ведется при силе тока 10 а/дм и pH 1—2.

И. Фодиман

**42036 П.** Набивка текстиля (Printing textiles) [Sandoz A.-G.]. Австрал. пат. 166674, 9.02.56

Препарат для набивки текстиля состоит из смеси органич. пигмента и стабилизированного ксантогената целлюлозы.

З. Панфилова

**42037 П.** Способ получения растворов комплексных хромовых солей органических кислот [Эдо-гава кагаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 7313, 9.11.54

Улучшение способа, описанного в японск. пат. 2416, заключается в том, что вместо свободных жирных к-т. нафтеновых к-т или метакриловой к-ты применяют их соли. 100 г, содержащего 5 г воды,  $\text{CrCl}_3$  (I) и 2 г порошка Mg смешивают и в 3 приема вводят в 600 г изопропилового спирта (II) при ~60°, по окончании растворения  $\text{CrCl}_3$  охлаждают до 20°, фильтруют, фильтрат очищают углем, прибавляют 89,8 г стеариновой к-ты в форме безводн. Na-соли и 35 ч. воды, нагревают до 80° и размешивают 4—5 час. при ~80° до окончания р-ции, охлаждают и отфильтровывают NaCl, получают 800 г темно-зеленого более или менее вязкого р-ра, выход 92—95%. Аналогичным образом получают Cr-комплексы: а) из 100 г I, 2 г Mg, 1 мл воды, 600 г II, Na-соли к-ты тунгового масла (получен-

ной из 113,6 г 80%-ной к-ты и 13,3 г NaOH) и 30 г воды (3—4 часа, ~80°); выход ~800 г зеленовато-синего р-ра; б) из 100 г I, 1 мл воды, 2 г Mg, 600 г II, Na-соли абиетиновой к-ты (из 95,5 г к-ты и 13,3 г NaOH) и 35 г воды (4—5 час. ~80°) ~800 г синего р-ра; в) из 100 г I, 2 г Mg, 1 мл воды, 600 г II и Na-соли нафтеновой к-ты (из 89 г к-ты и 44 г 30%-ного NaOH) (4 часа, 80°) ~800 г синева-зеленого р-ра; г) из 100 г I, 2 г Mg, 1 мл воды, 600 г II, Na-соли фумаровой к-ты (из NaOH и 18,3 г к-ты) и 20 г воды (3 часа, 80°) 700 г зеленого р-ра; д) 100 г I, 2 г Mg, 1 мл воды, 600 г  $\text{CH}_3\text{OH}$  и метилового спиртового р-ра Na-адипиновой к-ты (из 10%-ного водн. р-ра 23 г к-ты и 20%-ного водн. р-ра 12,6 г NaOH с последующей упаркой) (—, 65°) зеленый р-р. Полученные р-ры содержат комплексные соединения с мол. соотношением Cr: к-та, равным 2:1. Их применяют для ашпретирования хлопчатобумажных материалов.

С. Петрова

**42038 П.** Способ пропитки текстильных материалов. Рюменс, Кремер, Бейдек (Verfahren zur Herstellung von Imprägnierungen auf Textilien. Rümens Wilhelm, Craemer Karl, Beideck Urt) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik Akt.-Ges.]. Пат. ФРГ 946704, 2.08.56

В развитие пат. 906568 (РЖХим, 1956, 79375) для пропитки водн. дисперсиями полимеров, содержащих атомы галогена и кислотные амидные группы и отверждаемые предконденсаты смолообразующих в-в, рекомендуется добавлять колл. р-ры кремнекислоты (I). Примеры. 1. Вискозная ткань пропитывается на плюсовке р-ром, содержащим в 1 л 20 г диметилмочевины (II), 40 г 15%-ного водн. колл. р-ра I, 0,7 г  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (III) и 10 г 40%-ной водн. суспензии сополимера, 50 ч. 1,1-дихлорэтилена (IV), 45 ч. бутилового эфира акриловой к-ты и 5 ч. амида акриловой к-ты (V); после пропитки ткань отжимается до привеса 100% и сушится при т-ре 80° и нагревается в течение 4 мин. при 140°. 2. Полиамидная ткань обрабатывается в р-ре, содержащем в 1 л 100 г диметилдодиметилмочевины, 2 г  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ , 50% I, 25 г 40%-ной водн. суспензии сополимера, 52 ч. β-хлорэтилового эфира акриловой к-ты, 38 ч. метилового эфира акриловой к-ты и 10 ч. V. 3. Полиамидная ткань обрабатывается в р-ре, полученном растворением в 600 ч. воды 10 ч. бис-метилового эфира II и добавлением 40 ч. I, 20 ч. 40%-ной водн. суспензии сополимера V, 50 ч. IV, 43 ч. этилового эфира акриловой к-ты и 7 ч. V и р-ра 0,5 ч. III в 160 ч. воды. 4. Полиамидная ткань пропитывается р-ром, полученным растворением 40 ч. бис-бутилового эфира тетраметилдодиметилмочевины, добавлением 50 ч. I, 30 ч. 40%-ной водн. суспензии сополимера, 50 ч. IV, 43 ч. V и 7 ч. V и р-ра 1 ч. III в 150 ч. воды. Затем ткани, пропитанные, как в примерах 2,3,4, обрабатываются как в 1-м. Обработанные ткани обладают стойкостью к сдвигу и мягким грифом.

И. Фодиман

**42039 П.** Состав для обработки текстиля. Дале (Textile treating compounds. Dills William L.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Канадск. пат. 512722, 10.05.55

Для придания огнестойкости горючим материалам (напр., текстилю) предлагается в-во, состоящее из смеси оксихлорида титана с соединением сурьмы в виде основания и нормального хлорида. Отношение сурьмы к титану должно быть не более 2 и не менее 1/2. Возможно смешение ингредиентов (окиси сурьмы и  $\text{TiCl}_4$ ) в сухом состоянии с последующим иницированием р-ции водой.

З. Панфилова

**42040 П.** Способ приготовления препарата для стойкой огнеупорной пропитки текстиля. Врбик (Způsob výroby přípravku pro trvalou nebořlavou úpravu textilií. Vrbík Jiří). Чешск. пат. 85756, 15.08.56

Способ отличается тем, что из  $TiCl_4$  и  $SbCl_3$  получают водн. р-р комплексного соединения  $Ti$  и  $Sb$ , а освобождающая к-та нейтрализуется щелочью. Пример. 1 моль  $SbCl_3$  растворяют в равном по весу кол-ве холодной воды. К полученному несколько мутному, вследствие образования  $SbOCl$ , р-ру при постоянном перемешивании и охлаждении, добавляют постепенно, под поверхность жидкости, 1 моль  $TiCl_4$ . При этом происходит образование некоторого кол-ва  $TiOCl_2$ , который быстро растворяется, по-видимому, вследствие образования комплексного соединения  $Sb$  и  $Ti$ . Образующаяся соляная к-та нейтрализуется р-ром  $NaOH$ , уд. в. 1,383 в кол-ве 4 моля, считая на 100%. Полученный препарат разбавляют водой и применяют для пропитки ткани (напр., на плюсовке) с отжимом 70—100% (к весу сухой ткани); избыточную кислотность снимают обработкой р-ром щелочи (напр., 15%-ным р-ром  $Na_2CO_3$ , содержащим 20 г/л  $Na_2SiO_3$ ), промывают и сушат обычным способом.

И. Фодиман

**42041 П. Новые составы и обработка ими текстильных материалов.** Стюарт (Novel compositions and treatment of textile materials. Stewart John W.) [Monsanto Chemical Co.] Пат. США 2755198, 17.07.56

Состав содержит водн. р-р 1) водорастворимого метилолимидазолидона-2, содержащего 1,8—2 моля связанного  $CH_2O$  на моль имидазолидона-2 (напр., диметилимидазолидона-2, с мол. в. > 1000), 2) водорастворимого сополимера (а) в-ва из группы, содержащей полимеризуемое винильное или винилиденное соединения, с одной группой  $CH_2=C$  < и (б) соединения

из группы ненасыщ. алифатич. дикарбоновых к-т и ангидридов их с 4—8 атомами  $C$  (напр., сополимер винилацетата и малеинового ангидрида) и смесей их с алкильными эфирами этих к-т, у которых алкил содержит 1—4 атома  $C$  и 3) водорастворимого многоосновного соединения, содержащего  $\leq 6$  гидроксильных, с мол. весом  $\leq 500$ , причем атомы  $C$  связаны между собой и к ним присоединены  $H$  или  $OH$  (напр., поливинилового сп.). Состав имеет  $pH < 3,0$  и содержит от 1—10 ч. (по весу) (1) на каждые 1—10 ч. (2) и (3), причем на каждые 1—5 ч. (3) приходится 5—9 ч. (2). Состав может содержать дополнительно колл. частицы (4) продуктов конденсации мочевины, тиомочевины, гуанидина или аминотриазина с  $CH_2O$ , содержащих, по крайней мере, 2 первичные аминогруппы, в кол-ве 1—10 ч. (4) на каждые 1—10 ч. (2) и (3). Текстильный материал из целлюлозного волокна обрабатывают указанным составом, сушат и нагревают до образования на нем не растворимой в воде смолы. Пример. 6 ч. тонкодисперсного водорастворимого сополимера 1 моля винилацетата, 0,8 моля малеинового ангидрида и 0,2 моля метилмалеата и 3 ч. тонкодисперсного низковязкого поливинилового спирта растворяют при перемешивании в 90 ч. воды. К прозрачному р-ру добавляют при перемешивании 27 ч. слабощел. 50%-ного р-ра диметилимидазолидона-2 (I). Полученный р-р имеет  $pH 2,1$  и остается прозрачным в течение не менее недели при 24°. Р-р разбавляется водой до содержания 3% I и к нему в качестве катализатора добавляется 5% по отношению к I 35%-ного р-ра хлорида 2-амино-2-метилпропанола-1. Хлопчатобумажную ткань пропитывают указанным р-ром, отжимают до привеса 80%, сушат до 15% влажности и пропускают в течение 5 сек. между нагретыми до 182° валами под давл. 6,4 кг/м<sup>2</sup> и, наконец, подвергают термич. обработке при 154° до образования на материале водорастворимой смолы (5 мин.). На материале образуется стойкая противосминаемая отделка.

И. Фодиман

**42042 П. Способ придания тканям и текстильным изделиям инсектицидных свойств.** Ожель (Sposób nadawania tkaninom i wyrobom włókienniczym właściwości

owadobójczych. Orzeł Mieczysław) [Instytut Włókiennictwa]. Польск. пат. 38486, 25.01.57

Способ отличается тем, что ткани или текстильные изделия пропитываются ашпретурой, содержащей водн. р-р катионоактивной синтетич. смолы (I), суспензии или эмульсии инсектицида, напр. ДДТ, затем отжимаются, сушатся или нагреваются до умеренной т-ры. В качестве I применяются дициандиамидо-, меламино- или мочевиноформальдегидные смолы, полученные конденсацией в кислой среде; для стабилизации суспензии или эмульсии применяется защитный коллоид (клей, декстрин или желатина). Применение смол обеспечивает субстантивность эмульсии и вследствие этого глубокое проникновение ДДТ в волокно.

И. Фодиман

**42043 П. Ашпрет для занавесей, обивки для стен и мебельных тканей и применяемые для него продукты** (Apprêt pour rideaux, tentures et tissus d'ameublement et produit nouveau en résultant) [Soc. Tararienne de Tissage]. Франц. пат. 1119208, 18.06.56

Патентуется ашпрет для занавесей, обивок для стен, мебельных и других тканей, содержащих в-ва, способные отталкивать насекомых. Эти в-ва вводятся не в свободном состоянии, а в форме устойчивой и очень мало летучей композиции, содержащей вспомогательное в-во (I), способное гидролизиться и разлагать эту композицию; при этом постепенно освобождается летучее и эффективное в-во, отталкивающее москитов (ВОМ). В качестве I применяются соли сильных к-т или сильных оснований, при гидролизе которых создается кислая или щел. среда, благоприятная для выделения ВОМ. Пример 1. Хлопчатобумажные занавеси пропитывают составом из 10 ч. крахмала, 2 ч. хлоргидрата NN-диэтилбензамида, 4 ч.  $CH_3COONa$ , 2 ч. диметилмочевины и воды в кол-ве, необходимом для получения желаемой консистенции, сушат и запекают при 140° в течение 5 мин. для отверждения смолы; при этом получается ашпретированная ткань, обладающая свойством отталкивать насекомых. Влажная обработка или запаривание усиливают это свойство вследствие выделения свободного NN-диэтилбензамида. Пример 2. Мебельную ткань ашпретируют смесью из 3 ч. меламиноформальдегидного предконденсата, 1 ч. сульфированного жирного спирта, 1 ч. Na-соли монометилового эфира гексагидрофталевой к-ты, 2 ч.  $(NH_4)_2SO_4$  и требуемого кол-ва воды. После сушки ткань обрабатывают на каландре при 130°, где происходит отверждение смолы, причем  $(NH_4)_2SO_4$  служит катализатором этой р-ции; он же служит и для выделения в последующем свободного монометилового эфира гексагидрофталевой к-ты, имеющего устойчивое отталкивающее насекомых действие.

О. Славина

**42044 П. Способ придания целлюлозным волокнам противогнильных свойств.** Розенталь (Sposób nadawania włoknom celulozowym właściwości przeciwnilnych. Rozenal Szymon) [Instytut Włókiennictwa]. Польск. пат. 38277, 20.10.55

Способ отличается тем, что волокна пропитывают смесью анилида салициловой к-ты (I) с солью  $Cu$  или  $Zn$  и, после отжима и сушки при т-ре выше 100°, пропускают через разб. 1%-ный р-р  $CH_3COONa$  или  $HCOONa$  и снова высушивают. Для приготовления пропиточной ванны на 100 л берут 10 кг I, растворенного в небольшом кол-ве конц. аммиачного р-ра, 10 кг кристаллич.  $CuSO_4$  или 20 кг кристаллич.  $ZnSO_4$ .

И. Фодиман

**42045 П. Способ пропитки тканей и одежды.** Хау, Сикорский (Sposób impregnowania tkanin i odzieży. Hau Rajmund, Sikorski Bronisław). Польск. пат. 39590, 15.02.57

Способ гидрофобирования, отличающийся тем, что гидрофобизирующее в-во образуется на ткани в результа-



те хим. р-ции. Для этого ткань обрабатывается первоначально в ванне, содержащей р-р стеарата натрия, а затем во влажном состоянии, в другой ванне, содержащей алюмокалиевые квасцы; в результате на ткани образуется стеарат кальция. Эффект гидрофобирования превышает получаемый при пропитке готовыми препаратами.

И. Фодиман

**42046 П. Процесс обработки тканей. Притчард** (Process for the treatment of fabrics and products thereof. Pritchard James E.) [Phillips Petroleum Co.] Канадск. пат. 517404, 14.10.55

Способ обработки тканей из целлюлозы, ацетата целлюлозы и протеиновых волокон состоит в том, что ткань пропитывается раствором в разб. к-те полимером производного пиридина ф-лы  $RC=C(R)C(R)=$

$=C(R)C(R)=N$ , где R — водород, алкил, винил и  $\alpha$ -метилвинил, соединение должно содержать не менее 1 и не более 2 винильных и  $\alpha$ -метилвинильных групп. Общее число углеродных атомов в алкильных группах не более 12. Пропитанную ткань погружают в водн. р-р гидроокиси, карбоната и бикарбоната щел. металла, чтобы образовалось свободное основание полимера. Затем ткань промывают от избытка р-ра и высушивают. Полимер готовится полимеризацией мономерной смеси, содержащей 15—75 ч. диолефина, минимум с одной двойной связью, и 85—25 ч. полимеризующегося азотсодержащего основания. Полимер наносит в кол-ве 0,1—5 вес. ч. на 100 вес. ч. ткани.

З. Панфилова

**42047 П. Состав и метод гидрофобизация текстильных изделий. Гагарин, Репокис** (Composition and method for hydrophobizing of textiles. Gagarin Dmitry Michael, Repokis Henry) [Deering Milliken Research Corp.] Пат. США 2750305, 12.06.56

Состав представляет собой аммиачную водн. эмульсию, содержащую не более 10% (по весу) силиконовой смолы, с активной кислотной функцией (напр., метилполигидроксисилоксан), способной к дальнейшей полимеризации эмульгатора (2,5—100% от веса силиконовой смолы) — аммиачной соли органич. к-ты с 12—18 атомами С (напр., миристиата аммония), катализатора, напр., гидроокиси Sn(4+) или смеси ее с гидроокисью Sn(2+) в кол-ве не меньше 1% от веса силиконовой смолы и не более 5% от веса водн. эмульсии. Возможно применение солей Sn(2+), Fe(2+) и Cu(1+), способных в аммиачном р-ре превращаться в соответствующие гидроокиси. Метод гидрофобизации заключается в пропитке сухого изделия указанной эмульсией, удалении избытка жидкости до привеса 50—100% и содержания смолы от 0,3—4% (от веса сухого текстиля), термич. обработке и сушке при 38—150° (изделий из полиэфирных волокон при 120°), с последующей выдержкой в течение 4 дней при ~20°. И. Фодиман

**42048 П. Композиция и способ придания полиакрилонитрильным волокнам мягкости и антистатических свойств. Уэйткас** (Composition and method for imparting softness and anti-static properties to acrylonitrile fibers. Waitkus Calvin J.) [The Chemstrand Corp.] Пат. США 2735790, 21.02.56

Для придания мягкости и антистатич. свойств изделиям (напр. волокну) из сополимеров акрилонитрила (I), содержащих по крайней мере 80% I, их обрабатывают (погружением или распылением) водн. дисперсией композиции (содержащей 1—5% сухого в-ва), состоящей из а) 20—50 вес.% нейтр. поверхностно-активного неполного эфира многоатомного спирта, имеющего 2—8 атомов С и алифатич. карбоновой к-ты (напр. моноальфататсорбит) (II), б) 15—35% нейтр. поверхностно-активного полиэфира, полученного кон-

денсацией 150—250 ч. окиси этилена (III) с соединением из группы нерастворимых в воде жирных оксикислот, их сложных эфиров и смесями этих к-т и эфиров (напр. 15—35% касторового масла (IV), конденсированного с 150—250 ч. III), в) 10—40% отрицательно заряженного поверхностно-активного соединения четвертичного NH<sub>4</sub>, имеющего ф-лу  $[OC_4H_9NR'R'']^+ [OSO_3R]^-$ , где R и R' — алкил, имеющий < 5 атомов С; R'' — алкил, имеющий > 10 атомов С (напр. N-цетил, N-этилморфолинэтаносульфат (V)), и г) 5—25% замещенного соединения карбамила ф-лы:  $R'C=ONR^2HX-[CH_2]_m-A-[CH_2]_b-NR^3[NHC=D]_gC=D^2-N-[CH_2]_j-[CH_2]_t-A-k-NR^5HXC=OR^6$ , где R' и R'' — насыщ. алкилы, содержащие по крайней мере 6 атомов С; R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> и R<sup>5</sup> — H, алкил и гидроксильные алкилы, имеющие < 5 атомов С, причем R<sup>3</sup> и R<sup>4</sup> могут быть длинной цепью амида к-ты, полученной из к-ты и полиамина; D<sup>1</sup> и D<sup>2</sup> — O, S или NH-группы в кол-ве 0—3; g — целое число от 0 до 3; A — O, S, NH<sub>2</sub>-группы, алкил- и алкилозамещ. NH<sub>2</sub>-группы, имеющие менее 5 атомов С; f, j, m и t — целые числа от 1 до 6; e и k — целые числа от 0 до 6; X — отрицательный радикал: ацил или галоид (пример карбамила: ацетат  $\alpha,\beta$ -дигидроксиэтил- $\alpha,\beta$ -ди-( $\beta$ -стеарамидоэтил)-мочевин) (VI). Пример: водн. дисперсия (с содержанием 2% твердых в-в) готовится из 48 вес.% II, 32% продукта, полученного конденсацией IV с 200 мол. эквивалентами III, 10% V и 10% VI. Волокно, полученное прядением смеси сополимера, содержащего 97% I и 3% винилацетата, и сополимера из 50% I и 50% 2-метил-5-винилпиридина при общем содержании последнего в смеси 6%, пропитывается указанной дисперсией. Полученное покрытие составляет 0,5—1,5% от веса волокна. Обработанный штапель по мягкости и эластичности превосходит штапель, пропитанный дисперсией с 2% твердых компонентов состава 54% II, 36% IV и 10% V.

Ю. Васильев

**42049 П. Способ покрытия волокнистого материала слоем серебра с гладкой поверхностью. Фляцинский, Вуйчик** (Sposób pokrywania materiału włókienniczego warstwą srebra o gładkiej powierzchni. Fłaszczynski Bolesław, Wójcicki Stanisław) [Spółdzielcze Zakłady Chemiczne «Oleina»]. Польск. пат. 39601, 15.02.57

Способ состоит в том, что на волокнистый материал наносят тонкий слой подложки (напр., р-р целлюлозы или желатин), на которую до высыхания ее накладывают слой серебра, осажденный на материале с гладкой поверхностью, напр. стекле. По мере испарения р-рителя слой серебра прочно соединяется с подложкой, находящейся на волокнистом материале. После снятия последнего с материала с гладкой поверхностью получают волокнистый материал, покрытый слоем серебра. Для получения окрашенной поверхности серебра его покрывают окрашенным лаком.

И. Фодиман

**42050 П. Клейкое хлопчатобумажное изделие и способ его изготовления. Денистон** (Adhesive cotton article and method of making same. Deniston George L.) [The Commonwealth Engng Co. of Ohio]. Пат. США 2746880, 22.05.56

Предлагается процесс обработки хлопчатобумажных нитей, пряжи или тканей для получения стойких к воздействию обычных хим. реагентов (щелочей, минер. к-т, низших алифатич. сл. и т. п.) изделий, которые при дальнейшей обработке органич. р-рителями становятся липкими. Хлопчатобумажная пряжа сначала обрабатывается щел. р-ром декстрана (I) (продукт, получаемый в результате воздействия микроорганизмов на материалы, содержащие сахарозу, из которого могут быть получены простые и сложные эфиры способами, предусмотренными патентами США 2334179,

2203702 и 2385553), затем поступает в ванну с щел. р-ром атерифицирующего агента из группы алкилирующих или ариллакилирующих в-в; пропитанная таким образом пряжа для завершения р-ции атерификации подвергается нагреву до 130—140° в случае образования бензилового эфира I. Для придания пряже клейкости она в дальнейшем обрабатывается подходящим р-рителем для эфира I, напр. ацетоном, диоксаном, бензолом, толуолом. Для уменьшения растяжения пряжи операции пропитки и термообработки могут производиться при натяжении. Примеры обработки: 1) для пряжи — первая ванна (в вес.%): декстран 40, воды 55, NaOH 5; вторая ванна: бензилхлорид 30, воды 61, NaOH 9, нагревание в печи до 130—140°; 2) для получения ткани, противостоящей воздействию воды, минер. к-т и щелочей, но ашпрет которой растворим в спиртах, может быть применена следующая пропитка: 1-я ванна: декстран 50%, вода 40%, NaOH 10%; 2-я ванна: диэтилсульфат 50%, вода 30%, NaOH 20%; т-ра нагрева порядка 100—115°. Приведены схемы аппарата и его деталей.

С. Светов

42051 II. Процесс покрытия тканей. Стантон (Process for coating fabrics. Stanton William R.) [Textuff Ltd]. Канадск. пат. 514915, 19.07.55

Процесс покрытия вискозной ткани, содержащей хлопок, состоит в том, что ткань сначала обрабатывают острым паром для удаления воздуха, затем пропускают в ванну со смачивателем, после чего направляют в вискозную, а затем в коагуляционную ванны. Уносимый тканью вискозный р-р, пройдя фильтр, возвращается в вискозную ванну. Ванна со смачивателем может быть подогрева и может содержать растворимый прямой краситель для крашения ткани, а вискозный р-р — краситель или пигмент того же цвета для окраски вискозного покрытия. Процесс ведется непрерывно.

З. Панфилова

42052 II. Получение перевязочного материала, содержащего поверхностноактивные вещества. Линденмейер, Тиммерманс (Verfahren zur Herstellung von Verbandstoffen mit einem Gehalt an oberflächenaktiven Stoffen. Lindenmeyer Julius, Timmermans Frans Donatus). Пат. ФРГ 946181, 26.07.56

Способ получения перевязочного материала (ПМ), обладающего повышенной впитываемостью и содержащего поверхностноактивные в-ва (ПАВ), в частности активный уголь, отличается тем, что ПАВ вносят в диспергированном виде (размер частиц не более 2 м) в прядильную массу, напр. вискозную, которую перерабатывают обычным путем, с получением пряжи, идущей на изготовление ПМ. Диспергирование ПАВ или вискозы, содержащей ПАВ, проводят при помощи быстродействующей мельницы (колл. вибрационной и т. п.) или при действии ультразвука. ПАВ добавляют в вискозу в виде эмульсии, содержащей устойчивый к щелочи эмульгатор.

А. Пакшвер

42053 II. Способ получения прочных к стирке тиснений на текстильных материалах. Кремер, Рюменс, Бейдек, Фреркер (Verfahren zur Herstellung von waschfesten Prägnungen auf Textilien. Craemer Karl, Rümens Wilhelm, Beideck Kurt, Frerker Gert) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Akt.-Ges.]. Пат. ФРГ 948237, 30.08.56

В развитие патента 906568 (РЖХим, 1956, 79375) для получения прочных к стирке тиснений пропиткой смесями воды, дисперсий полимеров, содержащих подвижные атомы галогенов и кислых амидных групп, рекомендуют текстильные изделия из целлюлозных волокон после пропитки смесью, содержащей на 30 ч. полимера не менее 30, а лучше не менее 70 ч. отверждаемого предконденсата, подвергать тиснению и термич. обработке, причем в пропиточную ванну могут

быть добавлены пигменты. Примеры. 1. 100 ч. диметилглиоксальмоноуреина (I) растворяют в 800 ч. воды, к р-ру добавляют 230 ч. разбавл. водой суспензии полимера 50 ч. β-хлорэтилового эфира акриловой к-ты (II), 40 ч. метилового эфира акриловой к-ты (III) и 10 ч. амида акриловой к-ты (IV); разбавл. суспензию готовят прибавлением 200 ч. воды к 30 ч. 40%-ной суспензии. Кроме того, добавляют 7 ч. диаммонийфосфата (V). Хлопчатобумажную ткань пропитывают указанной суспензией, отжимают до привеса в 100%, сушат при 45° до содержания влаги в 15% и подвергают тиснению при 180° и давлении вала в 8 т; затем ткань подвергают термич. обработке при 140° в течение 5 мин. Обработанная ткань сохраняет мягкий гриф и первоначальную прочность на разрыв. 2. Суспензия готовится из р-ра 220 ч. диметилового эфира диметилмочевин (VI) в 800 ч. воды, к которому добавлено 25 ч. разбавл. 200 ч. воды 40%-ной водн. суспензии полимера 50 ч. ас-дихлорэтилена (VII), 45 ч. бутилового эфира акриловой к-ты и 5 ч. IV, а также 5,3 ч. NH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>. 3. Суспензия готовится из р-ра 45 ч. I и 80 ч. VI в 800 ч. воды, к которому добавлено 25 ч. разбавл. 200 ч. воды 40%-ной водн. суспензии полимера 52 ч. II, 38 ч. III и 10 ч. IV, а также 4 ч. NH<sub>4</sub>Cl. Этой суспензией пропитывают, как в примере 1, смешанную ткань из 70% хлопка и 30% полиакролактама. 4. Суспензия готовится из р-ра 90 ч. триметилмеламина как такового или атерифицированного бутанолом, в 800 ч. воды, к которому добавлено 20 ч. разбавл. 200 ч. воды водн. суспензии полимера 50 ч. VII, 43 ч. этилового эфира акриловой к-ты и 7 ч. IV, а также 6 ч. V. Суспензией пропитывают хлопчатобумажную ткань, как в примере 1. 5. К суспензии, приготовленной по примеру 4, в кол-ве 992 ч. добавляют 8 ч. пасты, состоящей из 30 ч. тонкодисперсного фталцианина меди, 20 ч. продукта р-ции C<sub>25</sub>H<sub>37</sub>OH с 25 молями окиси этилена, фильтруют. Хлопчатобумажную ткань плюсу-ют с отжимом до 80%, сушат при 50° до 15% влажности, производят тиснение при 180—200° и конденсацию при 140° в течение 5 мин.

И. Фодиман

42054 II. Способ изготовления текстильных изделий, состоящих из нескольких слоев материала, а также швейные нитки, применяемые при этом способе (Fremgangsmåde ved fremstilling af tekstilprodukter bestående af flere lag samt sytråd til anvendelse derved) [Cluett, Peabody & Co., Inc.]. Датск. пат. 81767, 10.09.56

Способ изготовления текстильных изделий, отличающийся тем, что отдельные слои ткани сшиваются кручеными нитками, сложенными из двух нитей, из которых одна растворяется при стирке (напр., из поливинилового или альгинатной пряжи), а другая, представляющая собой обычную швейную нитку, индифферентна к стиральным р-рам. Оба компонента ниток имеют число кручений по меньшей мере 400 на 1 м; причем нерастворяющийся компонент ниток скручен и удерживается в скрученной растворяющейся нити. Пример. 3 слоя полиамидной ткани сшиваются посредством швейных ниток, состоящих из обычной хлопчатобумажной пряжи и растворимой в воде нити из поливинилового спирта. Комплексная нить имеет 400 витков формы S на 1 м и используется как в качестве верхней, так и в качестве нижней нити. В шве делается 5,5 стежков на 1 см. Если считая таким образом ткань подвергается ручной стирке при t-ре 35—45° и высушивается на воздухе при комнатной t-ре, то при этом усадка в шве уменьшается на 1,73% и сморщивания стяжка не происходит. Сшивание ткани осуществляется на обыкновенных швейных машинах обычным способом.

Ю. Лежнев

42055 II. Способ обезвоживания и сушки материала в виде ленты. Вельмар (Method for dehydrating



and drying of web-like material. Wellmar Sven) [Aktiebolaget Svenska Flaktfabriken]. Канадск. пат. 523892, 17.04.56

Обезвоживание и последующую сушку сырого материала, сформованного в виде ленты, производят в следующем порядке: материал сначала частично обезвоживают путем отжатия находящейся в нем жидкости, затем его прогревают для снижения вязкости оставшейся в нем жидкости и снова отжимают; после этого материал поступает в камерную сушилку для высушивания в потоке циркулирующего в ней воздуха; отработанный горячий воздух сушилки используют для предварительного подогрева воздуха, поступающего в сушилку, и для подогрева обрабатываемого материала перед его вторичным отжатием. Все указанные операции осуществляют в установке, включающей: а) обезвоживающую часть, состоящую из серии попарно действующих роликов, отжимающих проходящий между ними материал, и подогревателя для материала, расположенного перед последней парой отжимных роликов; б) сушилку с устройствами для подачи и циркуляции горячего воздуха (или другого сушильного агента) и подогревателем для него; и 3) устройства для отвода использованного горячего воздуха в подогреватель для него и оттуда в подогреватель для материала.

С. Светов

42056 П. Способ белины, крашения и стирки волоконистых материалов (Verfahren zum Bleichen, Färben und Waschen von Faserstoffen) [Chemische Fabrik Grünau A.-G.]. Пат. ФРГ 966334, 25.07.57

Патентуется применение в белины, крашении и стирке диспергирующих, смачивающих и очищающих средств, полученных по пат. ФРГ 896645 (РЖХим, 1957, 101356) путем конденсации с сульфитными щелочами арил-, арилалкил-, алкил-, алкиларил-, ацил-, сульфокислот, преимущественно в виде галлоидных производных.

И. Фодиман

42057 П. Текстильные вспомогательные вещества. Шустер, Гем, Брейер (Textilhilfsmittel. Schuster Curt, Gehm Robert, Bräuer Max). [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 963057, 2.05.57

Патентуется применение в качестве связывающих красители в-в полимеров или смешанных полимеров винилимидазолов, за исключением их солей или четвертичных аммониевых соединений, в частности полимеров на основе N-винилимидазола (I) и его производных, содержащих заместители при C-атоме кольца или производных, полученных этерификацией или другой р-цией ОН-группы. Возможно применение полимеров N-винилбензилимидазола, N-винил-2-алкил- или N-винил-2-окси-алкилбензилимидазола. С I могут быть сополимеризованы другие винильные соединения, напр. винилпирролидон (II), N-винилкапролактан, акриламид и др. Указанные полимеры или сополимеры применяются в кол-ве 0,05—0,5% от объема ванны для осветления или снятия окрасок кубовыми, субстантивными красителями и нерастворимыми азокрасителями и для получения чистой вытравной бели. Примеры. 1. Вискозная ткань, напечатанная краской, содержащей в 1 кг 50 г мидантрена ярко-зеленого ФФБ — сульфиде, обрабатывается 30—45 мин. при 80—85° в ванне, содержащей в 1 л 10 мл NaOH, уд. в. 1,357; 5 г Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и 0,9 г сополимера (47 ч. (I) и 56 ч. (II), при модуле 1:20 — 1:30. При этой обработке с ткани снимается 80—90% красителя. 2. Хлопчатобумажная ткань, окрашенная 1,5% сирисуса светопропускающего ГГ, обрабатывается в ванне, содержащей в 1 л 0,9 г поливинилимидазола (IV) и 5—10% безводн. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (считая на вес ткани) при модуле 1:30 при t-ре кипячения. При этом достигается сильное осветление. 3. Хлопчатобумажная ткань с вытравкой на фоне, окрашенном 2% сирисуса светопропускающего БРР, промывается в ванне, содержащей в 1 л 1 г сульфата жирного спирта и 5 г Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 15 мин. при 45° и модуле 1:40; бели при этом сильно закрашивается; при добавлении в ванну 1,5 г/л (IV), закрашивание не происходит. 4. Хлопчатобумажная или вискозная ткань печатается печатной краской, содержащей в 1 л 30—60 г сополимера I и III, 400—500 г крахмально-трагантовой загустки; сушится, обрабатывается на холоду NaOH, уд. в. 1,06—1,115, и окрашивается прямым, сернистым или кубовым красителем. Напечатанные места поглощают значительно больше красителя, при этом получают ткань с полутонным резервом (темные узоры на светлом фоне).

И. Фодиман

См. также: Строение и св-ва кератина 42109; 14753Бх. В-ва для обработки ткани 41627. Сточные воды 40096. Техника безопасности 40115

## КОЖА. МЕХ. ЖЕЛАТИНА. ДУБИТЕЛИ. ТЕХНИЧЕСКИЕ БЕЛКИ

Редактор О. В. Матвеева

42058. Физико-химические исследования шкур морских животных и кож из них. XIII. Набухание шкуры акулы (2). Такахаши (Takahashi Toyoo), Нихон суйсан гаккайси, Bull. Japan. Soc. Scient. Fisheries, 1955, 20, № 12, 1110—1117 (японск.; рез. англ.)

Сообщение XII см. РЖХим, 1956, 63775.

42059. Золение юфтового сырья в шнековом аппарате. Вольперт Г. Р., Марквич И. И., Легкая пром-сть, 1957, № 12, 22—24

Разработана методика совмещенного обезволаживающего и обжарного золени сырь в шнековом аппарате. Оптимальный режим реверсирования для испытанного шнекового аппарата: угол реверса 90°, число качаний аппарата в минуту 1 1/2. Продолжительность совмещенных отмоки и золени ~ 3—3,5 суток. О. М.

42060. Производство замши и подкладочной кожи из восточно-индийской козлины. Венкатачалам (Manufacture of suedes and lining leathers from E. I. goats. Venkatachalam P. S.), Bull. Centr. Leather Res. Inst., 1957, 3, № 10, 383—386 (англ.)

Приведены подробная рецептура и режимы технологич. процессов. З. Лебедева

42061. Современные успехи в изучении минерального дубления. Гани (Some recent advantages in the study of mineral tannages. Ghani M. A.), Tanner, 1957, 12, № 4, 137—138 (англ.)

Обзор. Рассмотрено применение хромирования до или после растительного дубления, комбинирование хромового дубления с солями алюминия, неорганич. полифосфатами, солями железа, а также применение для дубления сульфата циркония, соединений молибдена, вольфрама, кремния, солей ртути и других. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 16598. С. Б.

42062. Технология хромового дубления. Кене (On the technique of chrome tanning. Kaehne Fritz), Tanner, 1957, 12, № 3, 99—101; № 4, 119—124 (англ.)

На качество кожи большое влияние оказывает происхождение (географическое) сырья и метод консервирования. Наилучшим методом консервирования является засолка шкур. Приводятся методы отмоки, обезволаживания и золени различных видов сырья. Рассмотрены процессы мездрения, распиловки и обезволаживания. Приводится ряд обезволаживающих препаратов, напр. декалгал N и S. Эти препараты наряду с обезволаживанием очень хорошо очищают кожу. В р-ре

этих препаратов голье не набухает. Рассмотрен также процесс мягчения.

**42063.** Состояние равновесия комплекса при хромовом дублении. Торстенсен (Complex equilibria in chrome tanning. Thorstensen Thomas C.), J. Amer. Leather Chemists Assoc., 1957, 52, № 9, 489—504 (англ.)

Изучался процесс образования форматных, ацетатных и оксалатных хромовых комплексов (ХК) при разных рН с применением ионообменной смолы С-200. Анион органич. к-ты заменяет  $\text{SO}_4$ -группу в ХК при всех исследованных значениях рН. В случаях слабых органич. к-т образование ХК идет лучше при рН, соответствующих большей ионизации слабой к-ты. Однако степень проникновения слабой органич. к-ты в ХК больше зависит от характера к-ты, чем от ее степени ионизации. Проникновение оксалатного аниона в ХК одинаковое при всех исследованных значениях рН. Гольевой порошок дубили хромовым экстрактом 33%-ной основности. После 2-недельного дубления обезвоженный порошок раздубливали 0,1 М р-ром формата или ацетата натрия при разных рН. Установленные значения рН поддерживали в течение 30 дней. По данным анализа определяли степень раздубливающего действия каждой маскирующей соли в зависимости от рН среды. Координация слабой органич. к-ты, включая и  $\text{COOH}$ -группы голье, может происходить даже при рН, при которых ионизация к-ты мала. С увеличением рН увеличивается способность аниона слабой к-ты к координированию. Координационная способность  $\text{COOH}$ -группы белка зависит от значения рН в большей степени, чем у формата или ацетата. В-ва, образующие очень устойчивые комплексы, могут значительно снизить эффект дубления, независимо от значения рН.

**42064.** Связывание катионных сульфатохромовых комплексов коллагеном одной или несколькими связями. Густавсон (The uni- and multi-point binding of cationic sulphatochromium complexes by collagen. Gustavson K. H.), Arkiv kemi, 1957, 11, № 5, 423—430 (англ.)

Связанные с коллагеном  $\text{SO}_4$ -группы могут находиться в трех формах: 1) в виде противоионов основных групп белка, 2) в виде противоионов, соответствующих хромовым комплексам (ХК), связанным с полипептидной цепью коллагена и 3) в виде сульфатогрупп в ХК. Для определения кол-ва  $\text{SO}_4$ -групп в первой форме задубленный коллаген выдерживали 6—8 час. в воде при рН 5; кол-во  $\text{SO}_4$ -групп во второй форме определяли обработкой образцов после дубления 4%-ным р-ром пиридина при рН 8,2. Анализ кол-ва различных форм  $\text{SO}_4$ -групп показывает, что при обработке коллагена р-рами дубящих солей Cr лишь ~10% всех ХК связывается с  $\text{COOH}$ -группами в полипептидных цепях белка двумя связями, образуя поперечные мостики и обеспечивая таким образом эффект дубления. Остальные ХК (~90%) образуют с коллагеном лишь одну связь и в дублении не участвуют. В начальных стадиях дубления идет связывание ХК с несколькими цепями за счет более доступных  $\text{COOH}$ -групп белка и оптимум дубления достигается в течение 2—4 час. Последующее связывание ХК с коллагеном уже почти не сопровождается образованием мостиков между молекулами белка. См. РЖХим, 1958, 7407.

**42065.** Изучение роли анионных комплексов хрома в хромовом дублении с применением радиоактивного изотопа  $\text{Cr}^{51}$ . Кавамура, Вада (Studies on the significance of anionic chrome in chrome tanning using radioactive  $^{51}\text{Cr}$ . Kawamura Akira, Wada Keizo), J. Amer. Leather Chemists Assoc., 1957, 52, № 9, 476—488 (англ.)

Приготовлены катионные и анионные оксалатохромовые комплексы (К) с введением изотопа  $\text{Cr}^{51}$  в анионный К. Изучено изменение этих К при старении, а также их взаимодействие с белком (гель желатин). При старении р-ра содержание анионных и катионных К не меняется, но значительная часть радиоактивного  $\text{Cr}^{51}$  из анионных К перешла в катионные. Кол-во К хрома, адсорбированных гелем желатин, и физ. свойства этого геля были такие же, как и у геля, выдубленного чистым катионным К. Однако радиоактивные измерения показали, что в выдубленном геле содержится от 60 до 90% (от всего кол-ва, поглощенного хрома) радиоактивного изотопа  $\text{Cr}^{51}$ . Это показывает, что присутствие анионного К хрома может оказывать ускоряющее влияние при дублении.

**42066.** Результаты исследовательской работы. Производство краснотрубной подошвенной кожи путем ускоренного дубления в соковом ходе. Наюдамма, Раджабатхар (Research bears fruit. Practica demonstration № 2. Rapid tannage of sole leather process № 1. Manufacture of vegetable tanned sole leather by rapid pit tanning process. Nayudamma Y., Rajabathar K.), Bull. Centr. Leather Res. Inst., 1957, 3, № 8, 310—311 (англ.)

Приведена методика ускоренного дубления жестких кож в соковом ходе. Выход готовой кожи 53% от гольевого веса. Цикл обработки ~20—30 дней.

**42067.** Результаты исследовательской работы. Ускоренный метод дубления жестких кож. Давуд, Дас (Research bears fruit. Practica demonstration № 2. Rapid tannage of sole leather process № 2. Davood O. S., Das B. M.), Bull. Centr. Leather Res. Inst., 1957, 3, № 8, 312—314 (англ.)

Приведены рецепты всех производственных жидкостей и продолжительность обработки (тра не указана): отмока 24—72 часа, зольение 8 суток, обеззольивание 1 сутки, растительное дубление 7 суток в чанах и 6 суток в барабанах, наполнение миробалланом 3 суток, отделка 1 сутки. Жирование производится намазыванием по лицевой поверхности, наполнение — втиранием по бахтарме (2 ч. муки, 2 ч.  $\text{MgSO}_4$ , 2 ч. глюкозы, 1 ч. каолина и 10 ч. воды). В процессе отделки лицевой слой покрывают казеиновым глянцем. Прокатка проводится дважды: сначала при меньшем давлении, а затем при увеличенном давлении. Выход готовой кожи 55% от веса прозеленого голье.

**42068.** Количество «общих растворимых» в подошвенных кожах растительного дубления. Алекса, Струб, Мага, Ярошинская-Драбик, Унгар (Considerațiuni asupra «solubilelor totale» din pielea pentru talpă de tanaș vegetal. Alexa G. H., Strub Const., Maga Cornelia, Iaroshinschi Drabic Irina, Ungar Carol), Studii și cercetări științ. Acad. RPR Fil. Iași. Chim., 1956, 7, № 1, 95—104 (рум.; рез. русск., франц.)

Изучено влияние способа додубливания подошвенной кожи экстрактом валонии с добавкой  $\text{MgSO}_4$  (I), экстрактом валонии с добавкой р-ра продуктов гидролиза белков (II), экстрактом клебарах и р-ром формальдегида (III) на хим. и физ.-мех. показатели кожи. Получены следующие результаты (в % соответственно, для кожи, додубленной I, II и III способом): содержание «общих растворимых» 13,42; 12,92 и 8,13, связанных таннидов 29,30; 31,94 и 33,19; полное удлинение 17; 21 и 28 мм, предел прочности при растяжении 2,59, 2,30 и 3,24 кг/мм<sup>2</sup>, поглощение воды (через 2 и 24 часа) 20,4 и 30,1%; 22,2 и 33,5%, 17,1 и 28,9%. Кожи, додубленные III способом, имеют хороший внешний вид, который не меняется после 12 месяцев хранения.



**42069. Свойства анионных красителей для кожи и их применение.** Пенз (Emplois et propriétés de colorants anioniques pour cuir. Pense W.), Rev. techn. inds cuir, 1956, 48, № 7, 145—150 (франц.)

Приведен обзор свойств и типов различных анионных красителей для кожи, выпускаемых фирмами B.A.S.F., Bayer, Höchst, а также оценка их кислотности и светостойкости, глубины прокраса и растворимости в воде. З. Лебедева

**42070. Крашение кожи. Швейсхеймер** (Notes on the dyeing of leather. Schweisheimer W.), Austral. Leather J., 1957, 59, № 11, 124, 126 (англ.)

Приведены практич. советы по применению различных красителей для отделки кож. З. Лебедева

**42071. Способ ашпретирования и покрывного крашения кож, натянутых на раму, для повышения выхода кожи по площади.** Лёнъи (Metodă de așprețare și stropire a pieilor întinse pe rame, în vederea obținerii unor randamente mai bune, ale suprafeței pieilor bizon. Lonyi Toma E.), Ind. ușoara, 1957, 4, № 8, 344—346 (рум.; рез. русск., нем., франц., англ.)

Описан способ, применяемый в г. Тимишоара и основанный на отделке кожи, натянутой на раму, в состоянии напряжения. По сравнению с ашпретированием кожи в свободном состоянии новый способ увеличивает выход по площади бизоновой кожи после сушки на 8%. Рассмотрены теоретич. основы сушки кожи. Г. Маркус

**42072. О силиконах и возможностях их применения в кожевенной промышленности.** Гложич (O silikonima i mogućnosti njihove primjene u industriji koža. Gložić Berislav), Kemija u industriji, 1957, 6, № 9, 254—259 (сербо-хорв.; рез. англ., франц., нем.)

Обзор историч. развития получения силиконов, их хим. свойств и достижений в применении их в кожевенной пром-сти. Библ. 4 назв. З. Лебедева

**42073. Оценка качества кожи.** Мора (Aprecierea calității semifabricate lor de piele. Mora Henrietta), Ind. ușoara, 1957, 4, № 8, 339—343 (рум.; рез. русск., нем., франц., англ.)

Рассмотрены существующие способы определения качества кожи, которые в большинстве случаев не отвечают производственным требованиям. Подчеркивается необходимость разработки новых методов с применением достижений современной науки и техники. Г. Маркус

**42074. Определение дубящих соединений хрома и железа в коже.** Симончини, Джельсомино (Determinazione del cromo e ferro presenti nel cuoio esclusivamente come materiali concianti. Simoncini A., Gelsomino M.), Cuoio, pelli, mater. conc., 1957, 33, № 1, 7—12 (итал.)

Для определения Fe- и Cr-дубителей в коже, окрашенной Fe- и Cr-пигментами, необходимо удалить слой покрывной краски, что достигается обработкой кожи струей чистотымытого, мелкого кварцевого песка. С каждой кожи берут 3 образца: неокрашенный, окрашенный и окрашенный, но очищ. в пескоструйной машине. После очистки анализ ведут обычными способами: Cr определяют йодометрически, Fe — колориметрически. Новый метод очистки кожи может привести к некоторому повышению зольности, но содержание Cr- и Fe-дубителей определяется достаточно точно (ошибка 0,01% для Cr и 0,02—0,04 для Fe). З. Бобыр

**42075. Плесени, встречающиеся в кожевенном производстве, и их действие.** Буаден, Прево (Les aspergillus rencontrés en tannerie. Leurs actions. Boidin J., Prévot J.), Bull. Assoc. franç. chimistes inds cuir, 1957, 19, № 2, 47—72 (франц.)

Дана классификация и рассмотрены свойства всех изолированных и изученных видов плесени типа *Aspergillus*, встречающихся в растительных дубильных соках и на готовых кожах. Изучены скорость роста плесеней на различных субстратах и их действие на растительные таннины, жиры и желатину. Установлена скорость разложения гидролизующихся таннидов, степень гидролиза жировой эмульсии из трескового жира, разжигающее действие на желатиновые студни и действие на кожу. Наиболее вредными являются *A. flavus* и *A. niger*. На кожах хорошо развиваются *A. flavus*, *A. niger*, *A. terreus*, при этом уменьшается кол-во водовымываемых в-в и жиров в коже, наблюдается выплывание жирных к-т. На таннины, связанные с коллагеном кожи, эти плесени не действуют. З. Лебедева

**42076. Технологические и аналитические показатели растительных дубильных экстрактов.** Ягуз-Хиль, Торнер-Очоа (Propiedades técnico-curtientes de los extractos tánico-vegetales. Yagüe Gil Angel, Torner Ochoa Jorge), Rev. cienc. apl., 1957, 11, № 1, 40—53 (исп.)

Обзор литературы, касающейся следующих показателей растительных дубильных экстрактов: содержания дубящих в-в, вяжущей способности, коэф. плесени, вязкости, уд. и мол. веса. Библ. 40 назв. З. Б.

**42077. Улучшение экстракции растительных дубильных веществ из дубильного сырья местного происхождения.** Сообщение III. Алекса, Ярошинская-Драбик, Мага, Струб, Бургея (Contribuțiunile la studiul ameliorării extracției materialelor tanante vegetale indigene. III. Alexa Gh., Iaroshinschi-Drabic Irina, Maga Cornelia, Strub Const., Burghilea Gh.), Studii și cercetări științ. Acad. RPR Fil. Iași. Chim., 1956, 7, № 1, 105—127 (рум.; рез. русск., франц.)

Двухфазное (холодное и горячее) экстрагирование (Э) дубильных материалов (ДМ) обеспечивает получение экстрактов высокой степени чистоты (СЧ), однако ведет к повышенным потерям таннидов (Т) при холодном Э. Изучены факторы, определяющие кол-во Т в холодном экстракте: степень измельчения ДМ, т-ра, продолжительность и скорость Э. В качестве ДМ использовалась еловая кора, измельченная до размеров частиц 2—3, 3—7 и 7—15 мм; т-ра холодного Э 15—20°, 10 и 5°; продолжительность Э от 1 до 30 мин; объем воды во всех опытах оставался постоянным, так что скорость Э была обратно пропорциональна продолжительности Э. СЧ экстракта растет с уменьшением размеров частиц ДМ и с повышением т-ры Э на холоду. При размерах частиц ДМ 2—3 и 3—7 мм и т-ре Э 15—20° кол-во Т в холодном экстракте растет. Для снижения потерь Т при холодном Э нужно подвергать Э ДМ с большой величиной частиц, холодное Э вести при наименьшей т-ре и миним. продолжительности Э. Если экстрагировать холодной водой неизмельченный ДМ и после сушки измельчать его и экстрагировать теплой водой (при оптимальной продолжительности Э), то кол-во Т в экстракте при удовлетворительной СЧ превышает кол-во Т в ДМ (по официальной методике). Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 34631. Г. Маркус

**42078. Систематическое исследование аргентинских древесных пород на содержание таннидов.** Пардо, Риччи (Estudio sistematico de la riqueza en taninos de diversas especies indigenas. Pardo Luis L., Ricci Enzo), An. Administr. nac. bosques, 1956, 7—47 (исп.)

Исследовано содержание таннидов в листьях, коре и древесине 32 видов растений, могущих служить источником дубильных в-в. Большая часть материалов содержит таннины катехинового типа и лишь некото-

— пирогаллового. Кроме уже известных дубильных материалов, остальные изученные растения содержат слишком мало танинов для промышленного использования.

### 3. Бобырь

**42079 П.** Способ консервирования шкур с сохранением парного веса. А. Рнольд (Verfahren zur Konservierung von Häuten und Fellen im Frischgewichtszustand. Arnold Ernst). Пат. ФРГ 954722, 20.12.56

Для консервирования шкур с сохранением парного веса применяют 20—25% от веса шкуры мелкозернистой поваренной соли, содержащей 2,7% соды, шкуры покрывают мембраной из волокнистого материала (напр., из бумаги), имеющей вес 80—120 г/м<sup>2</sup>, не разрушающейся от воды, обладающей большой поверхностью и всасывающей способностью, содержащей дезинфицирующие средства (фенолы, крезолы, нафтолы, нафталины и т. п.), которые наносятся на мембрану в виде водн. р-ра или эмульсии. Пример: Шкуру ошейка весом ~4 кг посыпают по всей площади 1 кг консервирующей соли, половину шкуры плотно покрывают хорошо впитывающей бумагой, содержащей ~20 г консервирующего средства, складывают по хребту, шкуры подгибают, и подготовленное таким образом сырье хранят в штабеле 2—3 недели. З. Лебедева

**42080 П.** Способ выделки кожи. Кимизука. Японск. пат. 3799, 28.06.54

Предложен способ обработки кожи для повышения ее термостойкости, сопротивления трению, легкости окрашивания и придания коже серебристого блеска. Приготовление состава для обработки кожи: 10 ч. метиллоксалина помещают в конденсационную ванну, добавляют 5 ч. глиоксала, 3 ч. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, перемешивают и получают метилоксалинглиоксальную смолу. Разбавлением водой получают 50%-ный р-р смолы, добавляют 5 ч. 50%-ного р-ра полифосфата натрия (напр. гексаметафосфата) и перемешивают. Для обработки кожи этим составом приготавливают 3%-ный водн. р-р. Пример: Обезоленное или пикелеванное голье или кожу, обработанную альдегидом, помещают в барабан, в который заливают 3%-ный р-р указанного выше состава в кол-ве 100 или 200% от веса голья. Во вращающемся барабане голье обрабатывают 10 час. (в случае верхних кож) или 36 час. (в случае кожи для низа обуви). Кожу, обработанную указанным способом, можно дубилить растительными танидами.

А. Фрадкин

**42081 П.** Закрепление растительных танинов в коже. Отто (Fixieren von pflanzlichen Gerbstoffen im Leder. Otto Gerhard) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 957511, 7.02.57

Для закрепления растительных танинов в коже применяют полимеры N-винилпирролидона с мол. в. 20000—70000 и их смеси. Обработанная таким способом кожа обладает пониженным (на 30—50%) содержанием водовываемых, уменьшенной намокаемостью и имеет более светлый цвет. Пример: 100 ч. кожи растительного дубления после 12-часовой проделки в штабеле обрабатывают в барабане 2 ч. 10%-ного водн. р-ра поливинилпирролидона в продолжение 40 мин., жируют обычным способом и вращают в барабане еще 20 мин. Дальнейшая обработка как обычно. З. Лебедева

**42082 П.** Жирующие материалы для светлой и белой кожи. Хейден, Планнер, Хейзе (Fettungsmittel für hellfarbige und weiße Leder. Heyden Rudi, Planer Jürgen, Heise Rudolf) [Böhme Fettchemie G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 956265, 17.01.57

Сложные или простые моноэфиры высших алкандиолов и насыщ. высокомолекулярных алифатич. или циклоалифатич. карбоновых к-т или спиртов, содержа-

щих в молекуле не менее 6 атомов С, применяют в виде эмульсий для жирования светлых или белых, преимущественно, мелких кож. В результате такой обработки кожи приобретают светостойчивость и не желтеют со временем. Применяемые эмульгаторы должны быть также светостойчивыми. Напр.: 40 вес. ч. сложного моноэфира жирной к-ты кокосового масла и 1,2- или 1,5-пентадиола (или их смеси) вносят при интенсивном размешивании в смесь 54 вес. ч. воды, 2 вес. ч. алкилсульфата натрия (алкил содержит 12—18 атомов С) и 4 вес. ч. диафира стеариновой к-ты и полиэтиленгликоля (с мол. в. 9000). Все применяемые в-ва не должны содержать ненасыщ. соединений или примесей, для чего все двойные связи предварительно насыщают водородом. Полученная стойкая эмульсия с успехом применяется для жирования нубуковой, одежной и перчаточной белой кожи. З. Лебедева

**42083 П.** Отделка кожи. Кодама [Майдзи сэйкаку кабусики кайся]. Японск. пат. 2297, 5.04.55

Выдубленную кожу в натянутом состоянии наклеивают на гладкую поверхность (стекло, зеркальная металлическая поверхность, эмалированная поверхность, полированная поверхность синтетич. смол) и сушат. Высушенная таким образом кожа имеет гладкий и блестящий лицевой слой, меньшую усадку, одинаковую толщину по всей поверхности и большую полезную площадь. Пример: Яловую кожу после хромового дубления и строгания жируют, отжимают и наклеивают на поверхность стекла. Состав клеящего в-ва: а) копытный жир 1000 г, натриевая соль сернокислого эфира лаурилового спирта 100 г, вода 5 л; б) декстрин 750 г, растительный клей 200 г, вода 8 л; оба состава смешивают в пропорции 1:4. Наклеенную кожу сушат 4 часа, затем отделяют обычным способом.

А. Фрадкин

**42084 П.** Способ очистки и снятия краски с бывших в употреблении кожаных изделий (Verfahren zum Reinigen bzw. Entfärben von gebrauchten Lederartikeln) [Kristian Julius Simonsen]. Швейц. пат. 312326, 29.02.56

Старая краска, мазь, грязь с кожаных вещей (гладкой обуви, пальто, сумок и т. д.) снимается с помощью струи воздуха, находящейся под давлением от 0,25 до 10 атм и содержащей шлифующий материал с величиной зерна от 0,05 до 1,5 мм; при этом отделяется старая пленка с лицевой поверхности кожи, кожа делается мягкой и пригодной для повторного покрытия краской. Шлифующим материалом служит речной песок, к нему добавляют 1—25% различных солей минер. к-т. Это позволяет полностью удалить всю грязь, пятна и краску. Пример: Для очистки старой обуви применяют пескоструйный аппарат обычной конструкции при давл. 3 атм. Давл. 4 атм позволяет придать поверхности кожи характерную своеобразную меру. Затем поверхность кожи покрывают (шприцеванием при давл. 2,5—3 атм) краской, содержащей латекс, метиловый спирт и касторовое масло, и обрабатывают волосистой щеткой в виде диска при вращении 1200—1400 об/мин для придания блеска. Затем шприцеванием наносят бесцветную нитроцеллюлозную пленку.

Д. Горин

**42085 П.** Способ производства гранулированного клея. Накамура [Ориэнто никава когё кабусики кайся]. Японск. пат. 742, 6.02.56

Для получения гранулированного клея применяют жидкость, состоящую из двух слоев: верхний — нефтяной слой, а нижний — водный, содержащий небольшое кол-во поверхностноактивных в-в. В указанную смесь непрерывно добавляют по каплям желатину или аналогичный продукт. Приведена схема аппарата.

Б. Иоффе



**42086 П.** Способ получения обогащенных серой производных белков. Берингер, Грунвальд (Verfahren zur Herstellung schwefelreicher Umsetzungsprodukte aus Eiweißstoffen. Behringer Hans, Grunwald Georg) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 956045, 10.01.57

Для получения из белковых в-в продуктов обогащенных серой, белковые в-ва обрабатывают насыщ. алифатич. тиокарбонowymi к-тами типа тиоуксусной к-ты  $\text{CH}_3=\text{COSH}$ . При этом амидная группа карбоновой к-ты переходит в амидную группу тиокарбоновой к-ты. Пример: 10 г обычной пищевой желатины и 50 мл тиоуксусной к-ты нагревают на водяной бане с обратным холодильником в течение 4 час., при этом наблюдается выделение  $\text{H}_2\text{S}$ . Реакционную смесь после охлаждения фильтруют, и фильтрат выливают в 200 мл эфира. Оставшуюся вязкую массу растирают с эфиром и затем в экстракторе обрабатывают эфиром до отрицательной р-ции р-ра с нитропруссидом натрия. После сушки в вакуум-экситаторе над щелочью получают 7 г желтоватого порошка, не имеющего запаха и вкуса, разлагающегося при  $120^\circ$  и не дающего р-ции на серу с нитропруссидом натрия. 2 г этого препарата растворяют в воде и диализируют 3 дня с дистил. водой. Оставшийся после диализа р-р помещают в вакуум-экситатор с  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Получают 1,1 г серусодержащей коричневой смолы с т. пл.  $95^\circ$ . Анализ серусодержащего продукта: азота 14,38%, серы 3,84%, зола — следы. Можно получить повышенное содержание серы, если вместо тиоуксусной к-ты применять тиопропионовую или тиомасляную к-ту. Д. Горин

**42087 П.** Метод приготовления сухой смеси, содержащей растворимый казеин. Элден (Dry soluble casein mix method of preparing same. Elden Howard S.) [National Gypsum Co.]. Пат. США 2758034, 7.08.56

Смесь содержит казеин, который переводится в растворимое состояние благодаря введению в ту же смесь  $\geq 5,0$ —7,5% (к весу казеина) солей аммония, легко выделяющих  $\text{NH}_3$ , в частности,  $(\text{NH}_4)_2\text{B}_4\text{O}_7$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  и  $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$ . Указанное кол-во солей аммония обеспечивает рН смеси  $\geq 6,0$ . Подобная смесь предлагается как основа для красок и для приготовления замазок. Примеры смесей (в %): а) для красок — казеин 8,7, борат аммония 1,3, асбест 14,0, глина 14,0, слюда 26,0, известняк 36,0; б) для замазок соответственно: 8,7; 1,3; 10,0; 15,0; 15,0 и 50. Г. Титов

**42088 П.** Способ отделения глобулина или фибриногена из их смеси с другими белками (Verfahren zur Abtrennung von Globulin oder Fibrinogen aus ihren Mischungen mit anderen Proteinen) [Instituto Llorente]. Пат. ФРГ 958422, 21.02.57

Способ отделения глобулина или фибриногена из смеси белков основан на избирательной сорбции ионов тяжелых металлов, напр.  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  и других, различными белками. Образующийся комплекс иона металла и белка обладает большей растворимостью в смеси воды и спирта, чем чистый белок. Избирательная сорбция гелем окиси  $\text{Al}$  и др. позволяет из смеси белков отделять только нужные составные части. Пример: Насыщение ионами  $\text{Ba}^{2+}$  цитратного р-ра плазмы производится в электроаппарате для ионного обмена, который представляет обычный стеклянный цилиндр с флянцем для помещения полупроницаемой пергаментной мембраны. Цилиндр помещается в сосуд из луженой меди. В верхней части цилиндра находится графитовый электрод. Р-р наливают в цилиндр, оболочка мембраны омывается снизу сильной струей воды; электрод, опущенный в р-р, является анодом, а корпус сосуда — катодом. Во время электролиза под мембраной в сосуде выделяется водород, его промышленной водой направляют в спец. измерительный сосуд.

Сила тока 1—1,5 а/дм<sup>2</sup> площади мембраны, рН р-ра 7,2—7,4. На 1 л плазмы расходуется  $\sim 12$  г  $\text{Ba}(\text{OH})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$  и выделяется  $\sim 750$  см<sup>3</sup>  $\text{H}_2$ . После выделения  $\sim 500$  см<sup>3</sup>  $\text{H}_2$  (на 1 л плазмы) р-р начинает мутнеть и выпавший осадок отделяют центрифугированием. Он содержит  $\sim 0,5\%$  общего кол-ва белков плазмы, в том числе большую часть протромбина, соединения  $\text{Ba}$  с липоидами, а также соединения жирного ряда. Затем очищ. плазма обрабатывается нужным кол-вом активированного глинозема, которое устанавливается предварительно. Осадок затем отделяют центрифугированием; он содержит фибриноген, загрязненный небольшим кол-вом белков плазмы. Освобожденную от осадка жидкость обрабатывают на холоду  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  для осадения  $\text{Ba}$  и через несколько часов  $\text{BaSO}_4$  отделяют центрифугированием. Д. Горин

**42089 П.** Аппарат для гидролиза веществ, содержащих белок, крахмал и другие подобные соединения. Кавасакия. Японск. пат. 4914, 9.08.54

Патентуются способ и аппарат для гидролитич. расщепления белковых соединений. Аппарат состоит из соединенных между собой малой и большой гидролитич. камер, снабженных электродами. В камеры заливают предназначенную для обработки жидкость и пропускают ток. В малой камере создают высокую т-ру и осуществляют процесс в короткий период времени, после чего жидкость подают в большую камеру, где т-ра значительно ниже, а длительность обработки больше. Затем цикл повторяют снова. Приведена схема аппарата. А. Фрадкин

**42090 П.** Производство искусственной кожи. Яотани, Японск. пат. 1245, 24.02.55

На белый прочный лист (толщиной 1 мм) сырой резиновой смеси накладывают другой лист сырой резиновой смеси коричневого цвета, но более мягкой. Этот двойной лист помещают под пресс, верхняя плита которого имеет рисунок крокодиловой кожи. При  $140^\circ$  (на верхней плите) и давл. 70 ат листы вулканизуют и скрепляют. Можно применять большее кол-во натуральных листов или листы из виниловых смол. А. Фрадкин

**42091 П.** Метод изготовления кожмита. Кобаяси, Хамада [Тэйкоку касэй когё кабусики кайся]. Японск. пат. 6039, 20.09.54

Для произ-ва эластичного мягкого устойчивого к трению водонепроницаемого легкого и красивого на вид кожмита, порошок кожи двухканного хромового дубления, обработанный сульфированным жиром, смешивают с сополимером бутадиена и акрилонитрила, наполнителем и пластификатором. Полученную массу прессуют при нагревании. Пример: 1. Подожженный кожмит. Кожу двухканного хромового дубления измельчают (40 меш), добавляют 2—5% сульфированного масла и 2 часа обрабатывают при  $40$ — $45^\circ$ . На 100 вес. ч. обработанного порошка добавляют (в вес. ч.): сополимера бутадиена и акрилонитрила 20, цинковых белил 5, диоктилфталата 3, дибензотиазолдисульфита 1, если необходимо, стериновой к-ты 2, парафина 2, нагревают и прессуют. 2. Кожмит для прядильной машины. Состав (в вес. ч.): сополимер бутадиена и акрилонитрила 100, порошок кожи 40, диоктилфталат 3, дибензотиазолдисульфит 1,5, цинковые белила 3, тальк 3, в случае необходимости добавляют стеариновую к-ту 2 и парафина 2 и прессуют при нагревании. А. Фрадкин

**42092 П.** Изготовление подметок из синтетического материала. Симосато, Ямагути, Ясунага. Итикава [Нихон гому кабусики кайся]. Японск. пат. 2346, 29.03.56

В натуральный или синтетич. каучук вводят сополимер стирола и диеновых соединений и вулканизуют. Применяют также прокладку из хлопчатобумажной

тнани. Изделие отличается большой стойкостью по отношению к деформации. Пример: Смешивают 75 ч. сополимера стирола (40%) и диенового соединения (60%), 75 ч. натурального каучука, 90 ч. каолина, 4,5 ч. цинковых белил, 4,5 ч. серы, 1,5 ч. меркаптобензотиазола, соединяют с хлопчатобумажной прокладкой и 15 мин. вулканизуют под прессом при 140°. А. Фрадкин

42093 П. Производство материала для подметок. Ямамото. Японск. пат. 1391, 28.02.55

Патентуется способ произ-ва облегченного и прочного материала для подметок. Пример: 75 ч. натурального каучука, 75 ч. сополимера, 50% стирола и 50% бутадиена, 4,5 ч. цинковых белил, 1,5 ч. меркаптобензотиазола, 4,5 ч. серы, 3,75 ч. динитрозогетаметилтетрамина, 0,75 ч. салициловой к-ты и 90 ч. каолина смешивают, вулканизуют 15 мин. при 140° под давл. 35 ат и получают пористый твердый материал (твердость по Шору 55, уд. в. 0,43). А. Фрадкин

42094 П. Производство облегченных подметок для обуви. Симосато, Такаяма, Окусено [Нихон гому кабусики кайся]. Японск. пат. 4547, 30.06.55

Для изготовления подметок из твердой пористой резины сополимер стирола (40%) и бутадиена или диметилбутадиена (60%) смешивают с НК или СК, серой, наполнителями и порообразователем и вулканизуют. Твердость готового материала 50, уд. в. 0,4. Пример: Массу, состоящую из 90 ч. сополимера стирола (50%) и бутадиена (50%), 60 ч. НК, 4 ч. серы, 6 ч. порообразователя, 1,2 ч. салициловой к-ты, 90 ч. каолина, вулканизуют при 140° под давл. 35 ат. Полученный пористый материал измельчают (10—20 меш). Смесь 200 ч. этого материала, 100 ч. НК, 1 ч. жирных к-т, 5 ч. цинковых белил, 3 ч. серы, 2 ч. ускорителя и 50 см<sup>3</sup> наполнителя вулканизуют 15 мин. под давл. 2—8 ат и получают листовой материал (уд. в. 0,8), который отличается прочностью и устойчивостью против растрескивания. А. Фрадкин

См. также: Строение и св-ва коллагена 14755Бх, 14763Бх, 14772Бх. Строение студней желатины 42134. Строение и св-ва кератина 42109, 14753Бх. Растительные белки 14771Бх, 14775Бх, 14786Бх. Сточные воды 40086, 40087, 40096

## ХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ

Редакторы Х. С. Вагдасарьян, Ю. С. Липатов

42095. Излучение и высокополимеры. Нисииока (Nishiooka Atsuo), Денки цусин гаккай дзасси; J. Inst. Electr. Commun. Engrs Japan, 1955, 38, № 9, 743—747 (японск.)

42096. Инфракрасные спектры гуминовых кислот и подобных им соединений. Элофсон (The infrared spectra of humic acids and related materials. Elofson R. M.), Canad. J. Chem., 1957, 35, № 8, 926—934 (англ.)

Для выяснения соотношения между различным образом полученными гуминовыми к-тами, а также их отношения к углю и лигнину сняты ИК-спектры в области 2—15  $\mu$  следующих в-в: гуминовых к-т, полученных из гидрохинона окислением Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (I), щел. экстракцией из торфа (II), щел. экстракцией из бурого угля (III); нитрогуминовой к-ты, полученной из бурого угля окислением 30%-ной HNO<sub>3</sub>; класонлигнина (IV); продуктов обугливания I (320°, 48 час.) (V), III (320°, 48 час. в присутствии паров воды) (VI), целлюлозы (195°, 2 часа) (VII) и (420°, 2 часа) (VIII), а также углей: бурого (IX), битуминозного (X) и суббитуминозного (XI). Спектры сходны, но имеют значительные различия. Полоса 6,2  $\mu$  есть во всех спектрах. В IV она вдвое слабее, чем в других продуктах. Для гуминовых к-т она лежит при более низких длинах волн (6,13—6,18  $\mu$ ), чем для углей (6,20  $\mu$ ) и лигнина (6,25  $\mu$ ). В спектрах всех в-в имеются частоты 5,85—5,80  $\mu$  и 3,9  $\mu$ , которые приписаны к вал. кол. карбонильных карбонила и гидроксила. В VII и VIII первая полоса смещена в более длинноволновую область, а вторая отсутствует, что хорошо согласуется с плохой растворимостью VII и VIII в щелочах. Присутствие группы COOH подтверждается спектрами Na-солей, в которых полоса 5,8  $\mu$  заменяется полосами при 6,30—6,35  $\mu$  (поглощение иона COO<sup>-</sup>). Во всех спектрах, кроме I и V, наблюдается полоса 7,3  $\mu$  (симм. деф. кол. C—CH<sub>3</sub>). Полоса 6,65  $\mu$  очень отчетлива в спектрах I, II, III, VI, IX, XI, очень слаба в X и не существует в остальных спектрах. Уменьшение ее интенсивности свидетельствует о возрастании степени конденсированности ароматич. ядер. X имеет полосы 11,6; 12,25; 13,25  $\mu$ . Эти полосы имеются также в VIII,

V и VI, что вместе с исчезновением в последних полос карбонила говорит о превращении гуминовых к-т при высокой т-ре в продукты, близкие к X. Б. Локшин

42097. Некоторые современные методы определения формы макромолекул в растворах. Цветков В. Н. В сб.: Успехи химии и технологии полимеров. 2. М., Госхимиздат, 1957, 174—190. Обзор. Библ. 29 назв.

42098. Рассеяние света в толуольных растворах полистиролов высокого молекулярного веса. Ояма, Кавахара (Oyama Tomoo, Kawahara Kazuo), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 4, 484—488 (японск.)

Оценены значения средневесового мол. веса, средне-квадратичные расстояния между концами цепи и 2-е вириальные коэф. для полистиролов мол. в. 10<sup>6</sup>—4·10<sup>6</sup>. Получено соотношение между мол. весом и характеристич. вязкостью при 25°:  $[\eta] = 1,3 \cdot 10^{-4} M^{0,70}$ . С учетом неньютоновского течения ур-ние имеет вид  $[\eta] = 5,2 \cdot 10^{-5} M^{0,77}$ . Chem. Abstrs, 1957, 51, № 15, 11010. Masaji Kubo

42099. Об экспериментальном и математическом определении осмотического давления из скорости установления равновесия. Элиас (Über die experimentelle und rechnerische Ermittlung osmotischer Drucke aus der Einstellungsgeschwindigkeit. Elias H.-G.), Makromolek. Chem., 1957, 23, № 2-3, 175—179 (нем.; рез. англ.)

Предлагается метод определения осмотич. давления  $\pi$  по скорости установления равновесия. Действующее на мембрану давление  $p_t$  складывается из равновесного осмотич. давления  $\pi$  и избыточного гидростатич. давления  $p_h$ ;  $p_t = \pi + p_h$ . Изменение  $p_t$  связано, согласно Кууну (Kuhn W., Z. Elektrochem., 1951, 55, 207), с проницаемостью мембраны  $G$  соотношением  $dp_t = (sf/FG) \times (dh_t/dt)$ , где  $F$  — поверхность мембраны,  $s$  — толщина мембраны,  $f$  — площадь сечения капилляра.  $\Delta p_h = (\Delta \bar{h}_t - \Delta \bar{h}_b) \rho \cdot 981$ , где  $\rho$  — плотность жидкости,  $\Delta \bar{h}_t$  и  $\Delta \bar{h}_b$  — средние разности уровней жидкости в мо-



менты  $t_1$  и  $t_2$ . При нормировании на условия равновесия  $\Delta \bar{h}_i \cdot \rho \cdot 981 - (sf / GF) \cdot (\Delta h_i / \Delta t) = \pi$ , где  $\Delta h_i = \Delta h_{i1} - \Delta h_{i2}$  и  $\Delta \bar{h}_i = (\Delta \bar{h}_{i1} + \Delta \bar{h}_{i2}) / 2$ . Согласно Куну,  $\pi$  может быть представлено в виде  $\Delta h_i \cdot \rho \cdot 981 - (sf / GF) \cdot \Delta h_i / \Delta t = RT / Mc \exp (\Delta \bar{h}_i \cdot \rho \cdot 981 \cdot G \cdot a / s \cdot D) + \dots$ , где  $D$  — коэф. диффузии,  $a$  — константа. Отсюда следует метод графич. определения  $\pi$  по скорости установления равновесия. Из ур-ния Куна следует, что  $\Delta \bar{h}_i / \Delta t$  есть линейная функция  $\exp \Delta \bar{h}_i$ . Откладывая на графике зависимость  $\Delta \bar{h}_i / \Delta t$  от  $\exp (\Delta \bar{h}_i)$ , находят экстраполяцией значение  $\exp (\Delta \bar{h}_i)$ , отвечающее нулевой скорости установления равновесия. Откладывая значения  $\Delta \bar{h}_i \cdot \rho \cdot 981$  или  $[\Delta \bar{h}_i \cdot \rho \cdot 981 - (sf / FG) (\Delta h_i / \Delta t)]$  или  $\Delta \bar{h}_i \cdot \rho \cdot 981 + (sf / FG) \cdot (\Delta h_i / \Delta t)$  в зависимости от  $\exp (\Delta \bar{h}_i)$ , получают прямые линии, пересекающиеся в одной точке, отвечающей  $\exp (\Delta \bar{h}_i)$  при нулевой скорости установления равновесия; отсюда находится соответствующая ордината. Проверка метода на примере измерений осмотич. давления р-ров поливинилацетата и полиакрилонитрила показала хорошее совпадение значений  $\pi$ , найденных предложенным и статич. методом.

Ю. Липатов

**42100.** Прямое определение молекулярных весов синтетических высокополимеров с помощью ультрацентрифуги. Кегеле, Клейнер, Салем (Direct ultracentrifuge molecular weights of synthetic high polymers. Kegeles Gerson, Klainer Stanley M., Salem William J.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 10, 1286—1290 (англ.)

Теория неустановившегося седиментационного равновесия (РЖХимБХ, 1958, 6917) распространена на случай неидеальных р-ров полидисперсных линейных полимеров. Показано, что расчет по обычным ф-лам теории приводит при этом к кажущимся значениям средневесового мол. веса  $M_a$ , являющимся функцией конц-ии. При подходящем выборе конц-ий и угловых скоростей  $M_a$  удается проэкстраполировать к бесконечному разбавлению и получить истинный средневесовой мол. вес  $M_w$ . При конечной конц-ии  $c$  имеет место соотношение  $M_a^{-1} = M_w^{-1} + c M_w^{-1} < \partial \ln y / \partial c >_z$  (1), где  $y$  — коэф. активности. Поскольку  $y$  может различаться для макромолекул различного мол. веса, термодинамич. поправка в ф-ле (1)  $< \partial \ln y / \partial c >_z$  является сложной средней величиной, а именно: средневесовым значением  $z$  — среднего  $\partial \ln y / \partial c$ . Следует ожидать, что при достаточных разбавленных  $M_a^{-1}$  становится линейной функцией  $c$ . Эти соображения были подтверждены на опыте для поливинилхлорида в тетрагидрофуране. Линия регрессии для этой системы, соответствующая ф-ле (1), описывается ур-нием  $M_a^{-1} = (48\,000)^{-1} + 9,900 \cdot 10^{-6} c + 2,747 \cdot 10^{-6} c^2$  ( $c$  в вес. %), т. е.  $M_w = 48\,000$ .

С. Френкель

**42101.** Абсолютный метод определения молекулярных весов (Линейные высокополимеры). Бьюк, Хардинг (New absolute molecular weight method (linear high polymers). Bueche F., Harding S. W.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 5, 1210 (англ.)

Молекулярные веса линейных полимеров, молекулы которых в р-ре имеют свернутую конфигурацию, могут быть вычислены из зависимости вязкости конц. р-ров от градиента скорости сдвига. Измерены зависимости вязкости от скорости сдвига для многих образцов полистирола и полиметилметакрилата в различных р-рителях при различных т-рах и конц-ях и вычислены мол. веса путем сравнения теоретич. и экспе-

рим. кривых зависимости вязкости от скорости сдвига (РЖХим, 1956, 78294).

Ю. Липатов

**42102.** Структурно-механические (вязкостно-эластические) свойства растворов полимеров и методы их измерения. Ребиндер П. А., Иванова-Чумкова Л. В. В сб.: Успехи химии и технологии полимеров. 2. М., Госхимиздат, 1957, 146—170

Обзор. Библ. 25 назв.

Ю. Липатов

**42103.** Зависимость вязкости от концентрации для водных растворов сульфата аминацетилованного поливинилового спирта. Мацумото, Эгучи (Viscosity-concentration relation of aminoacetalized polyvinyl alcohol sulfate in aqueous solution. Matsumoto Masakazu, Eguchi Tamotsu), J. Polymer Sci., 1957, 26, № 114, 393—396 (англ.)

Исследована концентрационная зависимость вязкости водн. р-ров сульфата без добавок посторонних солей при конц-ях 0,0005—0,01 г/л. Установлено, что эксперим. данные могут быть описаны ур-нием Фуосса, но лучше описываются ур-нием типа  $\eta_{sp}/c = A(1 + Bc^{2/3}) + D$ . Константы  $A, B, D$  есть функции степени аминацетилования и степени полимеризации исходного поливинилового спирта.

Ю. Липатов

**42104.** Исследование вязкости растворов полиэтилентерфталата. Одзаса, Ямамото, Ямаока, Окада (Ozasa Hideo, Yamamoto Yoshitake, Yamaoka Akiyoshi, Okada Fumio), Кобуши караку, Chem. High Polym., 1957, 14, № 149, 455—459 (японск.; рез. англ.)

Установлено, что лучшей растворяющей смесью при измерениях вязкости полиэтилентерфталата является  $C_2Cl_4$ -фенол в мол. отношении 7:3. Наиболее благоприятные условия растворения: т-ра 80°, время растворения 24 часа.

Из резюме авторов

**42105.** Вязкость концентрированных растворов полимеров. VII, VIII. Первый коэффициент взаимодействия для вязкости растворов циклических диметилполисилоксанов с высоким молекулярным весом. IX. Константа  $\alpha$  коэффициента вторичного взаимодействия. X. Начальный линейный участок кривой вязкости — концентрация. Накамота (Nakamuta Masaji), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, 77, № 6, 858—865; № 9, 1317—1320; № 10, 1454—1458 (японск.)

VII, VIII. Для конц. р-ров полимеров предложена измененная ф-ла Хаггинса. Ф-ла применима к определению вязкости (В) диметилполисилоксана.

IX. Значение константы  $\alpha$  рассмотрено для случая, при котором зависимость конц-ий от В высокополимерного р-ра выражена ур-нием:  $\eta_{sp}/C = [\eta] + k_1^* \eta^2 C + \dots + \alpha k_2^* \eta^2 C^2 + \dots$

X. Обсуждена применимость ф-л для конц. зависимости В, предложенных Хаггинсом, Мид Фуоссом и Мартином. Часть VI см. РЖХим, 1957, 37854.

Chem. Abstrs, 1958, 51, № 10, 7753; 14, 10190. Т. Katsurai

**42106.** Вязкость концентрированного раствора поливинилхлорида с различной степенью полимеризации в тетрагидрофуране. Йосиока (Yoshiooka Tamiyo), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 2, 199—201 (японск.)

Исследована вязкость 15%-ного р-ра поливинилхлорида со степенью полимеризации ( $P$ ) 600—2100 при т-ре 19—45°. Установлено, что  $\eta = aP^\alpha$  для  $\bar{P}$  от 600 до 1300 и  $\eta = Ae^{\beta P}$  или  $\ln \eta = 2,13 e^{P_1} (P_1 = P - 1300)$  для  $\bar{P}$  от 1300 до 2100, где  $A, \alpha, \beta$  — коэф., зависящие от степени полимеризации, т-ры и конц-ии. При степени полимеризации ( $\bar{P}$ ) > 1900 индекс вязкости  $n > 1,00$ . Найденно, что при  $n = 1,00$  вязкость не зависит от т-ры, при  $n_k > 1,00$  повышение т-ры уменьшает  $n$ . Энергия активации вязкого течения пропорциональна степени полимеризации.

Ли Мен-ли

42107. Эмпирическая связь между кривыми течения растворов высокополимеров и свойствами растворенных молекул. Части II, III. Шурц (Empirische Zusammenhänge zwischen den Fließkurven hochmolekularer Lösungen und den Eigenschaften der gelösten Moleküle. Teile II, III. Schurz J.), Kolloid-Z., 1957, 155, № 1, 45—55, 55—64 (нем.)

II. Установлена эмпирич. зависимость между градиентом скорости сдвига  $\dot{\gamma}$  в точке перегиба на кривой течения,  $\lg D - \lg \tau$  с мол. весом  $M$  вида:  $\bar{D} = aM^{-b}$ . Тип «среднего» мол. веса неясен. Соотношение проверено на данных для следующих систем: нитроцеллюлоза—бутилацетат, вискоза—NaOH, карбоксиметилцеллюлоза—NaOH, полиакрилонитрил—диметилформамид, НК-толуол. Установлено, что положение точки перегиба зависит от конц-ии  $p$ -ра; с уменьшением конц-ии  $\bar{D}$  смещается в сторону более высоких значений и далее остается постоянным; это связывается с наличием мицеллярных образований в конц.  $p$ -рах. Поэтому автор считает возможным применять найденную зависимость в случае, когда  $\bar{D}$  перестает зависеть от конц-ии, т. е. когда  $p$ -р можно считать молекулярно-дисперсным. Установлена температурная зависимость величины  $a$ :  $a = a' e^{u/T}$ , где  $u$ —энергия активации взаимного обмена местами молекул при течении. Наклон кривой течения  $\sigma = d \ln D / d \ln \tau$  может быть представлен как  $\sigma = \eta' dD/d\tau$ , где  $\eta'$ —кажущаяся вязкость,  $dD/d\tau$ —дифференциальная вязкость; обе составляющие  $\sigma$  зависят от мол. веса. Найдено, что  $\sigma = 1 + \gamma M^\alpha$ ; для указанных выше систем  $\alpha = 1$ .  $\sigma$  Также зависит от конц-ии,  $\sigma = 1 + \beta c$ . Поскольку  $\eta'$  аналогично зависит от конц-ии, то  $dD/d\tau = A/c + B$ , что подтверждается опытными данными. Так как  $\sigma - 1 = \beta c$  и  $\sigma$  зависит от мол. веса, то очевидно, что  $\sigma - 1 = \beta(M)c$  и  $\sigma - 1 = \gamma(c)M$ . Тогда  $\gamma(c) = \beta(M)c/M$ . Найдено, что  $\beta(M) = \beta'M$  и  $\gamma(c) = \beta'c$ . Тогда  $\sigma - 1 = \beta'Mc$ . Здесь всюду  $\sigma$  берется в точке перегиба.

III. Установлено, что характер кривой течения определяется степенью полидисперсности материала.  $\bar{D}$ , при котором начинается проявляться структурная вязкость, тем меньше, чем выше мол. вес. Поэтому можно предположить, что каждой точке на кривой течения отвечает какое-то значение мол. веса, начиная с которого все молекулы проявляют структурную вязкость. Тогда кривую течения можно сопоставить с интегральной кривой распределения по мол. весам. Для характеристики полидисперсности автор предлагает использовать кривые зависимости степени полимеризации  $P$  от  $\bar{D}$ . Из соотношения  $D = aM^{-b}$  следует, что координату кривой течения можно выразить через  $P$ . Из наклона кривой в данной точке можно вычислить конц-ию молекул, отвечающую данной точке с данным мол. весом, так как  $\sigma - 1 = \beta c_i$ . Связь между конц-ией в точке  $i$ ,  $c_i$ , и конц-ией исследуемого  $p$ -ра  $c$  дается весовой долей молекул с данным мол. весом,  $h_i$ ;  $c_i = h_i c$ .  $h_i$  можно вычислить из реологич. данных, так как  $\sigma - 1 = \beta h_i c$ . Так как  $c$  постоянна,  $\beta$  зависит от мол. веса, то  $h$  можно выразить как  $h = (\sigma - 1) \beta' M c$ . Откладывая  $(\sigma - 1)/M$  как ординату и  $M$  как абсциссу, получаем кривую, которая идет симбатно дифференциальной кривой распределения по мол. весам. Для возможности сравнения различных кривых вводится условие нормировки и на кривых вместо  $h$  откладывается  $h/h_m$ , где  $h_m$  значение  $h$  в точке перегиба при  $\bar{D}$ . Сравнение получаемых таким образом кривых с опытными кривыми распределения показывает правильность сделанных автором выводов. Метод становится непригодным при  $p < 200-300$ . Полученные автором эмпирич. соотношения объясняются им на

основе теории течения Эйринга и структурной механики Умштеттера. Часть I см. РЖХим, 1958, 27470.

Ю. Липатов

42108. Исследование карбоксиметилцеллюлозы. III. Определение степени полидисперсности при помощи кривых PD. Шурц, Штрейтциг (Untersuchungen an Carboxymethylcellulose. III. Ermittlung der Polydispersität mit Hilfe der PD-Kennkurven. Schurz J., Streitziig H.), Monatsh. Chem., 1957, 88, № 3, 325—329 (нем.)

Показана принципиальная возможность определения полидисперсности полимеров из кривых течения их  $p$ -ров. Эта возможность основана на том, что значение градиента скорости сдвига в точке перегиба кривых течения  $\bar{D}$  зависит от степени полимеризации  $P$ . Наклон кривой течения  $\sigma = 1 + \beta(M)c$  есть функция мол. веса и конц-ии. Зависимость  $(\sigma - 1)/\beta(M)$  для данного значения  $D$  от степени полимеризации  $P$ , соответствующего данному значению  $D$ , описывается кривой, симбатной дифференциальной кривой молекулярно-весового распределения (PD-кривые). На основании кривых течения  $p$ -ров карбоксиметилцеллюлозы по предложенному методу построены кривые  $P-D$  4 образцов. Часть II см. РЖХим, 1957, 44754.

Ю. Липатов

42109. Диффузия кислотных ионов в кератине. Часть I. Коэффициент «химической» диффузии для серной кислоты. Медли (The diffusion of acid ions in keratin. Part I. The «chemical» diffusion coefficient for sulphuric acid. Medley J. A.), Trans. Faraday Soc., 1957, 53, № 10, 1380—1389 (англ.)

Определены коэф. самодиффузии ионов  $D_s$  и коэф. «химической» диффузии (соответствующие движению к-ты в целом за счет вариаций ее эквивалентной конц-ии)  $D_{ch}$  для серной к-ты и HBr в набухшем в воде кератине коровьего рога, предварительно насыщенном до желаемого предела соответствующей к-той.  $D_s$  анионов определялись непосредственно, методом радиоактивных индикаторов, а подвижность протонов определялась непрямим путем, из комбинации  $D_{ch}$  и подвижностей анионов.  $D_{ch}$  определялись методом сорбции-десорбции или постоянного потока. Показано, что в случае HBr, когда  $D_s$  быстро возрастают с конц-ией к-ты в кератине,  $D_{ch}$ , который должен определяться гармоническим средним обоих  $D_s$ , значительно превосходит эту величину. В случае  $H_2SO_4$  наблюдается аномальное возрастание анионного  $D_s$  с конц-ией. Это объясняется тем, что подвижность иона  $SO_4^{2-}$  пренебрежимо мала в сравнении с ионом  $HSO_4^-$  и что эти ионы находятся в нормальном диссоциационном равновесии между собой. Аномалия  $D_{ch}$  в случае  $H_2SO_4$  не имеет места. С. Френкель

42110. Диффузия полимеров. VII. Ошибки и поправки при вычислении распределения по молекулярным весам в полимерах по данным измерения диффузии. VIII. Определение распределения по молекулярным весам в поливинилацетате на основании измерений диффузии. Хосоно, Сакурада (Hosono Masao, Sakurada Ichiro), Кобунси кагаку, 1955, 12, 460—469; 469—478 (японск.)

VII. Обсуждены ошибки и поправки при вычислении момента константы диффузии. С помощью поправок средняя константа диффузии может быть определена с точностью 4—5% для момента, имеющего положительный порядок. Для момента, имеющего отрицательный порядок ошибки составляют 7—8%.

VIII. Степень полидисперсности ( $M_w/M_n - 1$ , где  $M_w$  и  $M_n$  средневесовой и среднечисленный мол. веса) определена с помощью измерения диффузии полимеров, полученных при различной глубине полимеризации. Степень неоднородности полимера растет с глуби-



ною полимеризации. Из этих результатов определено распределение по мол. весам по методу Чарльера. Часть VI см. РЖХим, 1957, 19413.

Chem. Abstrs, 1957, 51, № 5, 3241.

Eiichi Wada

42111. Исследование набухания поливинилового спирта. VII. Влияние остаточных ацетильных групп на набухание пленок из поливинилового спирта. VIII. Набухание пленок из полностью освобожденного от жирных групп поливинилового спирта различной степени полимеризации, Сонэ, Сакурада (Sone Yasuo, Sakurada Ichiro), Кобунси кагаку, Chem. High Polym., 1957, 14, № 143, 139—145; 145—150 (японск.; рез. англ.)

VII. Исследовано набухание пленок из фракционированного и нефракционированного поливинилового спирта (I) различных степеней полимеризации  $P = (235-3630)$  с содержанием остаточных ацетильных групп  $\sim 5,95$  мол.%; пленки предварительно подвергались термообработке (ТО). При  $ТО < 160^\circ$  наличие ацетильных групп ( $> 0,2\%$ ) заметно затрудняет кристаллизацию. В поливинилово спирте, не содержащем ацетильных групп,  $P$  (при  $P < 500$ ) и  $ТО$  ( $40-220^\circ$ ) влияют на соотношение между кристаллическостью и набуханием. При  $P = 500-3631$  это соотношение не зависит от  $P$  и  $т-ры$   $ТО$ .

VIII. Исследованы кристалличность и набухание пленок из полностью омыленного I с  $P$  140, 310, 500, 1120, 1683, 2042, 2570 и 3631. Влияние  $P$  наблюдалось только у I с более низкой  $P$  ( $> 500$ ) и при более низкой  $т-ре$   $ТО$ . Соотношение между набуханием и кристаллическостью для I с  $P > 500$  может быть представлено единой кривой независимо от  $P$  и  $ТО$ . Соотношение между плотностью и кристаллическостью также выражается одной прямой линией. Часть VI см. РЖХим, 1958, 20214.

Резюме авторов

42112. О декстране. IV. Влияние фосфатов на растворимость декстранов разного молекулярного веса в водно-спиртовом растворе. Лацко, Малек (O dextranu. IV. Vliv fosforečnanů na rozpustnost dextranů o různé molekule váze ve vodně alkoholickém roztoku. Lacko Ladislav, Málek Jiří), Chem. listy, 1957, 51, № 8, 1435—1439 (чешск.); Collect. Czechosl. chem. commun., 1958, 23, № 3, 361—366 (нем.; рез. русск.)

Растворимость декстрана выражена уравнением  $\lg L = \beta - K_S \mu$ , где  $L$  — растворимость,  $\mu$  — ионная сила,  $\beta$  и  $K_S$  — постоянные. Постоянная  $K_S$  зависит от штамма-продуцента, от мол. веса фракции и распределения мол. весов в фракции. Осаждением фосфатами можно изолировать отдельные фракции из полидисперсных  $p$ -ров декстрана. Сообщение III см. РЖХим, 1958, 31226.

L. Matoušek

42113. Строение высокополимерных веществ. Князев, А. И. В сб.: Успехи химии и технологии полимеров. 2. М., Госхимиздат, 1957, 191—201

42114. Кристаллическая структура, теплота и энтропия плавления полигидрохиноадипата. Такаянаги, Ямагути, Корэ кагаку даасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 2, 182—186 (японск.)

42115. Электронномикроскопические исследования полимерных веществ. Маркова Г. С. В сб.: Успехи химии и технологии полимеров. 2. М., Госхимиздат, 1957, 223—236

Обзор. Библ. 14 назв.

42116. Большие периоды в полиэтилене. Происхождение рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами. Келлер, О'Коннор (Large periods in polyethylene: the origin of low-angle X-ray scattering.

Keller A., O'Connor A.), Nature, 1957, 180, № 4597, 1289—1290 (англ.)

На рентгенограммах под малыми углами монокристаллов линейного полиэтилена «Марлекс 50», полученных кристаллизацией полимера из 1,0 и 0,01 %-ных ксилольных  $p$ -ров при  $68^\circ$ , было обнаружено существование 4 первых порядков отражения от периода 120 Å. На основании этого, а также наблюдаемой ориентации авторы считают, что рассеяние под малыми углами обусловливается складчатой структурой монокристалла, причем толщина слоя соответствует расстоянию между последовательными складками вдоль цепи. Под элементарной ячейкой в этом случае следует понимать всю длину складки.

42117. Теория твердых высокополимеров. Имото, Миноура, Кагаку, Chemistry (Japan), 1957, 12, № 10, 731—736 (японск.)

Обзор. Библ. 142 назв.

42118. Сравнительное исследование упорядоченности, возникающей в полимерах при их кристаллизации или ориентации ценных молекул. Каргина В. А., Маркова Г. С., Докл. АН СССР, 1957, 117, № 3, 427—429

На примере гуттаперчи и полиэтилена проведено электронографич. сравнение порядка, возникающего при кристаллизации полимера и ориентации его цепей. Пленки полиэтилена растягивались и облучались быстрыми электронами. Доза облучения контролировалась путем одновременного облучения растянутых и нерастянутых образцов до полной аморфизации последних. Установлено, что при облучении растянутых образцов с фиксированной степенью растяжения интерференционная картина сохраняет ряд рефлексов, характерных для растянутого кристаллич. полиэтилена. Пленки гуттаперчи вулканизовались при комнатной  $т-ре$  в парах полухлористой серы для создания редкой устойчивости сетки; затем пленки растягивались на 150% и нагревались в электронографе до  $т-ры$  выше  $т-ры$  плавления. Интерференционная картина от расплавленных образцов сохраняла ряд рефлексов, являющихся следствием ориентации мол. цепей гуттаперчи. Полученные данные указывают на возможность разделения порядка, возникающего в полимере при ориентации и кристаллизации; доля дополнительного порядка, возникающего при кристаллизации, невелика по сравнению с упорядоченностью в ориентированном полимере.

Ю. Липатов

42119. Отношение осей в производных целлюлозы, являющихся одновременно простыми и сложными эфирами. Басу, Чаудхури (Axial ratio of cellulose ether esters. Basu Sadhan, Choudhury Dilip Kumar Roy), Makromolek. Chem., 1957, 23, № 2—3, 180—187 (англ.; рез. нем.)

Авторы изменяли отношение осей путем изменения толщины молекулы при сохранении постоянного значения ее длины. Для этого получены сложные эфиры метилэтилцеллюлозы с пальмитиновой, миристиновой, лауриновой, каприновой и другими  $k$ -тами путем проведения  $p$ -ции между метилэтилцеллюлозой, очищенной экстрагированием диметилформамидом, и хлорангидридом соответствующей  $k$ -ты в пиридине. Для полученных эфиров определен мол. вес осмотич. методом, а также вязкость бензольных  $p$ -ров. Отношение осей определялось по уравнению Симха (Ж. технич. физики, 1942, 13, 147). Полученные данные сопоставлены с теоретически вычисленными отношениями осей в геометр. размеров различных групп. Теоретич. расчет при некоторых допущениях согласуется с опытными данными. При этом осталось неясным все ли адипиновые группы находятся по одну сторону цепи или же они складываются таким образом, что толщина молекулы уменьшается.

Н. Мотовилов

42120. Рентгенограммы и размеры мицелл некоторых заменителей волокна джута. Чаудхури (On the X-ray diffraction pattern and micellar dimensions of some substitute of jute fibre. Chowdhury S. K.), Indian J. Phys., 1957, 31, № 11, 572—576 (англ.)

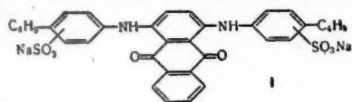
Из полуширины отражений (002) и (020) определены размеры мицелл волокон Dhanchya (I), Altissima (II), Mesta (III) и Abutilon (IV). Ширина мицелл I, 32 Å, для II, III и IV 40 Å, длина мицелл равна соответственно 113, 93, 82 и 82 Å. Субстантивная прочность (отношение прочности пучка волокон к его весу на единицу длины) в направлении оси волокна составляет 1,6; 1,2; 1,1; 1,0 (в  $10^6 \text{ г-см}^{-1}$ ). Таким образом, большей длине мицелл отвечает большая субстантивная прочность. Порядок полученных величин практически не отличается от данных для джута. Волокно I отличается несколько лучшей ориентацией в отношении оси волокна, а IV — худшей по сравнению с ориентацией волокон II и III и джута. О. Ив

42121. Явления периодичности в следах царяпин на высокомолекулярных жидкостях (Исследования поливинилпирролидона). Кох (Periodische Erscheinungen in Ritzspuren hochmolekularer Flüssigkeiten. Untersuchungen an Polyvinylpyrrolidon — PVP). Koch H.), Mikroskopie, 1957, 12, № 7—8, 263—267 (нем.; рез. англ.)

Микроскопически исследованы морфологич. характеристики царяпин, которые наносились на поверхность высыхающих слоев 5—15%-ных р-ров поливинилпирролидона. Отмечены 4 последовательные фазы: полужидкая, вязко-пластичная, эластичная и полутвердая. Наиболее интересна эластич. фаза, след царяпины в которой характеризуется появлением продольных волн в виде периодически чередующихся утолщений и утонщений основного в-ва и образованием перистой складчатости на периферии следа за счет накопления механ. энергии при проведении царяпины. О. Ив

42122. Метод измерения молекулярной ориентации в волокнах полиэтилентерефталата с использованием дихроичных красителей. Паттерсон, Уорд (A method of measuring the molecular orientation in filaments of polyethylene terephthalate using dichroic dyestuffs. Patterson D., Ward I. M.), Trans. Faraday Soc., 1957, 53, № 11, 1516—1526 (англ.)

Описан метод определения мол. ориентации в волокнах полиэтилентерефталата; метод основан на определении оптич. дихроизма красителя, введенного в расилла полимер перед формированием волокна; в качестве дихроичного красителя был использован краситель кислотный антрахиноновый (I). Величина ди-



хроизма измерена на разных стадиях вытяжки и усадки волокна; вычисленный из дихроизма фактор ориентации сопоставлен с фактором ориентации, вычисленным из величины двулучепреломления волокна. Предполагается, что ориентация красителя при вытяжке волокна обусловлена не взаимодействием красителя с полимером, а механич. захватыванием красителя полимером, имеющим плотную упаковку как в кристаллич., так и в аморфных фазах. Оба фактора ориентации одинаково отражают ориентацию цепей в аморфных образцах, но в кристаллич. образцах, где краситель не внедряется в кристаллич. фазу, при помощи красителя может быть оценена ориентация только в аморфных областях. Ю. Липатов

42123. Поливиниловый спирт. VIII. Вычисление силовой постоянной водородной связи на основании

определения связанных колебаний в кристаллах поливинилового спирта. Нагаи, Курибаяси (Nagai Eiichi, Kuribayashi Shunsuke) Kobunshi kagaku, Chem. High Polym., 1955, 12, 368—372 (японск.)

Полосы поглощения в ИК-спектре поливинилового спирта 8,73 и 9,13 м авторы объясняют связанными колебаниями связей С—О в кристалле. Вычисленная методом возмущения силовая постоянная водородной связи равна  $0,75 \cdot 10^5 \text{ дн/см}$ . Часть VII см. РЖХим, 1957, 5771

Chem. Abstrs, 1957, 51, № 7, 4781. Ellchi Wada

42124. Теория вязко-упругих свойств аморфных полимеров. II. Замечание о температурно-временном приведении спектров времен релаксации и запаздывания. Накада (Theory of viscoelasticity of amorphous polymers. II. A note on the time-temperature reducibility of the relaxation and retardation spectra. Nakada Osamu), J. Phys. Soc. Japan, 1957, 12, № 11, 1218—1225 (англ.)

Рассмотрено мол. теоретич. обоснование обычно используемой гипотезы о том, что влияние изменения т-ры на спектр времен релаксации и запаздывания полимеров эквивалентно сдвигу по шкале логарифма времени (температурно-временное применение (ТВП)). Феноменологически наличие ТВП спектра времен запаздывания означает, что деформация тела, к которому приложено данное напряжение, а также производная от деформации по времени изменяются при изменении т-ры на мультипликативный фактор; зависящий только от т-ры. На основе исследования обобщенного ур-ния диффузии в конфигурационном пространстве полимерной цепи установлены критерии наличия ТВП. Применение этих критериев к реально осуществляющимся случаям показывает, что ТВП имеет место для спектра времен запаздывания полимерной цепи в сетке. Для спектра времен запаздывания, связанного с релаксацией узлов сетки, ТВП возможно, если эти узлы носят характер захлестов, и невозможно, если они носят энергетич. характер (водородные связи, дипольное взаимодействие). Для релаксации боковых групп ТВП имеет место, если область этой релаксации не перекрывается с областью релаксации основных цепей. Для кристаллич. полимеров ТВП возможно, если упругость и связанные с ней релаксационные явления можно приписать только аморфной части, что обычно не соответствует действительности. Для релаксации модуля всестороннего сжатия ТВП не имеет места. Часть I см. РЖХим, 1956, 29231. О. Птицын

42125. Неньютоновское течение высокомолекулярных веществ. Камбэ, Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber Ind., Japan, 1957, 30, № 12, 1000-1005 (японск.) Обзор. Библ. 66 назв.

42126. Изменения удельного объема при растяжении резины. Кусов А. Б., Трофимова В. И., Нилова Ю. И., Коллоидн. ж., 1957, 19, № 5, 587—591 (рез. англ.)

Методом гидростатич. взвешивания исследовано изменение уд. объема при растяжении резин на основе натурального, натрийбутадиенового, бутадиенстирольного, нитрильного, хлоропренового и бутылкаучука. Изучены наполненные и ненаполненные смеси с разным наполнением и степенью вулканизации. Для всех видов резин (кроме НК) наблюдалось увеличение объема при растяжении, достигающее в отдельных случаях при предельных удлинениях 1,7—1,8%. Кривые уд. объем — удлинение имеют в общем случае S-образный характер. Для НК при удлинениях >100% уд. объем падает, очевидно, за счет кристаллизации. Исследование предварительно утомленных



образцов показывает тот же эффект, но при этом наблюдается увеличение приращения объема при растяжении. Таким образом, общим свойством вулканизатов является возрастание объема при растяжении. Причиной этого не может являться гидростатич. составляющая приложенного напряжения. Предполагается, что при деформации происходит разрушение материала по внутренним поверхностям каучука и по поверхностям частиц наполнителя; возможно также разрушение частиц примесей с образованием внутри-частичных вакуолей. Наличие перегиба на кривой можно объяснить, допуская существование непрочной пространственной сетки, разрушающейся в начале деформации; по мере уменьшения числа узлов, которые могут быть разрушены, скорость возрастания объема падает. Дальнейшее его возрастание связано с другим механизмом.

**42127. Динамическая вязкость и модуль сдвига расплавленного полистирола в зависимости от молекулярного веса.** Кокс, Нильсен, Кини (Dynamic viscosity and shear modulus of molten polystyrene as a function of molecular weight. Cox W. P., Nielsen L. E., Keeney R.), J. Polymer Sci., 1957, 26, № 14, 365—374 (англ.; рез. нем., франц.)

Описан эластовискозиметр и приведены результаты исследования динамич. механич. свойств фракций полистирола в области частот 0,05—5 гц и т-р 160—220°. Данные для каждой фракции, полученные при различных т-рах, накладываются друг на друга при помощи метода приведения переменных Ферри. Фактор приведения был вычислен при помощи универсальной функции Виллиамса. Показано, что наблюдаемая зависимость динамич. механич. свойств от мол. веса описывается теорией Роуза, видоизмененной Ферри, Ланделлом и Виллиамсом (РЖХим, 1957, 30881) с целью описания свойств расплавов.

**42128. Зависимость механических свойств структурированной гуттаперчи от условий образования поперечных связей.** Айходжаев Б. И., Соголова Т. И., Каргин В. А., Ж. физ. химии, 1957, 31, № 11, 2551—2561 (рез. англ.)

Исследованы механич. свойства вулканизованной гуттаперчи в зависимости от фазового состояния, в котором находился полимер в момент вулканизации. Независимо от способа вулканизации, вулканизация гуттаперчи в аморфном состоянии приводит к уменьшению степени ее кристалличности. При содержании 4% связанной серы гуттаперча становится полностью аморфной. Аморфизованная гуттаперча имеет различные механич. и другие свойства в зависимости от степени упорядоченности молекул в момент образования 3-мерной сетки. Вулканизация гуттаперчи, находящейся в кристаллич. состоянии, не вызывает заметного уменьшения степени кристалличности и даже при содержании серы 5,6% кристалличность сохраняется. Вулканизованная в кристаллич. состоянии гуттаперча после дополнительного прогрева выше т-ры ее плавления и последующего охлаждения заметно аморфизуется.

**42129. Влияние структуры новолаковой смолы на время отверждения.** Уэнака, Наокава, Кобаяси, Камада, Танака, Кобунси какаку, Chem. High Polym., 1956, 13, № 131, 93—96 (японск.; рез. англ.)

С помощью ИК-спектров исследовано относительное содержание двух типов метиленовых связей ( $o-o'$  и  $o-n$ ) в новолаковых смолах (р-ритель — смесь 2:1 тетрагидрофурана и  $CS_2$ ). В качестве модельных в-в взяты 2,4-ксиленол и 2,6-ксиленол. Сделан вывод, что чем больше содержание  $o-o'$ -связей, тем короче время отверждения, определенное по методу Бендерса.

Резюме авторов

**42130. О действии рентгеновского излучения на полиамиды.** Цетлин Б. Л., Рафиков С. Р., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 11, 1411—1413

Исследовано влияние рентгеновского излучения (доза  $1,5 \cdot 10^{17}$  эв/см<sup>2</sup>сек) на полигексаметиленадипинамид и полиамид — продукт совместной поликонденсации гексаметилендиамина с азелаиновой и адипиновой к-тами и капролактомом. Характер изменения структуры определялся термомеханич. методом (РЖХим, 1956, 75476). В результате облучения образцы теряют пластичность; в области низких т-р облученные образцы начинают деформироваться раньше, чем исходные. Снижение т-ры начала деформации может быть объяснено разрушением кристаллич. структуры полиамида. Разрыв облученных образцов выше т-ры плавления, происходит при более высоких т-рах; это указывает, что механич. свойства определяются возникшими при облучении поперечными связями. На основании полученных данных сделан вывод, что при облучении в полиамидах происходят процессы сшивания и уменьшения степени кристалличности.

**42131. Механизм разрыва высоколимеров.** Гуль В. Е. В сб.; Успехи химии и технологии полимеров. 2. М. Госхимиздат, 1957, 202—222

Обзор. Библ. 43 назв.

**42132. Влияние конфигурации макромолекул полимера на механическую деструкцию.** Барамбой Н. К., Научн. тр. Моск. технол. ин-т легкой пром-сти. 1957, сб. 9, 87—91

Проведено сравнительное исследование процесса механич. деструкции натурального шелка, желатин и казеина. Конфигурация полипептидных цепочек оказывает влияние на ход механич. деструкции, выражающееся в том, что глобулярные системы при деструкции могут повышать асимметрию частиц, соответственно будет повышаться и вязкость р-ров продуктов деструкции одинаковой конц-ии. Для полипептидов, имеющих преимущественно вытянутые цепочки, процесс механич. крекинга может сопровождаться возникновением устойчивых более симметричных конфигураций. Изменение электрохимич. свойств также будет более существенным для глобулярных, плотно упакованных частиц вследствие наложения эффекта их разрыхления.

**42133. Еще о термомеханических кривых.** (Дискуссия). Регирер Е. И., Калантарова М. С., Коллоидн. ж., 1957, 19, № 6, 752—755

Ответ на критику В. А. Каргина и Ю. М. Малиновского (РЖХим, 1957, 11930) и работы авторов (РЖХим, 1957, 11929).

**42134. Строение студней. 11. Зависимость прочности склеивания от условий формирования желатиновых пленок.** Шрейнер С. А., Зубов П. И., Коллоидн. ж., 1957, 19, № 5, 651—653 (рез. англ.)

Измерено разрушающее напряжение на сдвиг в двух стальных пластин, склеенных внахлестку прослойкой желатины. Показано, что  $\sigma$  больше при медленном высушивании, чем при быстром; деструкция адгезионной пленки начинается выше 130°. Прочность склеивания тем больше, чем тоньше пленка и чем выше конц-ия р-ра желатины; последнее связано, по видимому, с кинетикой релаксации внутренних напряжений при высушивании клеящего р-ра. Прибавление мочевины ослабляет межмолекулярные взаимодействия, ускоряет процессы релаксации и увеличивает  $\sigma$ ; так же, но слабее действует ацетамид. Введение в клейкий р-р  $Na_2SO_4$  усиливает взаимодействие между макромолекулами и понижает прочность склеивания. Ч. 10 см. РЖХим, 1958, 31217.

**42135. О подборе пластификаторов для высоколимеров.** Пайков С. П., Коллоидн. ж., 1957, 19, № 6, 722—729 (рез. англ.)

Рассмотрено фазовое равновесие в системе полимер — пластификатор; свойства такой системы описываются диаграммой фазового равновесия, на которую одновременно нанесены кривые изовязкости. Характер семейства кривых изовязкости и положение кривой фазового равновесия определяют конкретный выбор пластификатора и его кол-во в полимере. Рассмотрены изменения механич. свойств пластика в зависимости от т-ры и кол-ва пластификатора. Появление высокой обратимой деформации при определенной т-ре и соотношении полимер — пластификатор объясняется переходом системы в область распада на 2-равновесные фазы с незавершенным расслоением (образование геля). Отмечено, что одно и то же низкомолекулярное в-во может обуславливать изменение как пластичности, так и эластичности полимера в зависимости от того, введено ли оно в кол-ве меньшем, чем предел совместимости, или в большем, чем этот предел. Кривую фазового равновесия предлагается определять по точкам возникновения в пластике повышенной обратимой деформации. Ю. Липатов

42136. Фигуры растрескивания, получающиеся при перкуссии в сухих слоях поливинилпирролидона и в пластинках из стекла и слюды. Кох (Über Perkussionsbruchfiguren in trockenen Schichten Polyvinylpyrrolidons in Glas- und Glimmerplättchen. Koch Carlo, Kolloid-Z., 1957, 153, № 1, 51—57 (нем.)) В развитие работы (РЖХим, 1955, 50464) сняты микрофотографии фигур растрескивания, получающихся при ударе иглой в тонких (0,06—0,2 мм) пластинках различных материалов. В слое поливинилпирролидона эти фигуры округлы, напоминают крылья мотылька. В стекле образуются трещины в виде раковин и радиальных лучей. Пластинки слюды при ударе покрываются сетью прямых трещин, образующих правильные шестиконечные звезды и сетки. Формы фигур растрескивания объясняются характером распространения ударной волны и структурой материала.

И. Слюним  
42137. О механизме сваривания органических стекол. Гришин Н. А., Воюцкий С. С., Гудимов М. М., Докл. АН СССР, 1957, 116, № 4, 629—632 Исследована аутогезионная прочность (АП) пластифицированных и непластифицированных образцов полиметилметакрилата в зависимости от т-ры сваривания, продолжительности процесса и давления при сваривании. Показано, что АП монотонно возрастает с увеличением давления, стремясь, однако, к определенному пределу. При т-рах сваривания  $>135^\circ$  макс. АП устанавливается уже за 10—15 мин., причем при  $150^\circ$  наступает предел АП, равный  $500 \text{ кг/см}^2$ , который не изменяется до  $180^\circ$ ; при дальнейшем повышении т-ры АП достигает значения когезионной прочности материала ( $700 \text{ кг/см}^2$ ). Пластифицированные образцы дают ту же зависимость, но смещенную в область более низких т-р. Наличие площадки в интервале  $150—180^\circ$  объясняется высокоэластич. состоянием полимера, при котором возможна диффузия отдельных участков макромолекул; второй подъем кривой связан с переходом в вязко-текучее состояние и возможностью диффузии целых молекул с уничтожением границы сварного шва.

Н. Платэ  
42138. Физические свойства высокополимерных молекул в связи с измерениями дипольных моментов. Кодэра, Кагаку, Chemistry, (Kyoto), 1955, 10, № 10, 81—86 (японск.)

Обзор. Библ. 31 назв.

Р. Милютинская  
42139. К измерениям диэлектрических потерь с целью определения взаимодействия в системе поливинилхлорид-пластификатор. Лутер, Вейзель (Zur Messung der dielektrischen Verluste zur Bestimmung der Wechselwirkungen in Polyvinylchlorid-

Weichmacher-Systemen. Luther H., Weisel G.), Kolloid — Z., 1957, 154, № 1, 15—19 (нем.)

При т-рах от  $-30$  до  $+140^\circ$  и частотах  $0,1—10 \text{ Мгц}$  измерены диэлектрич. потери поливинилхлорида, пластифицированного различными пластификаторами. Обнаружено появление 2-го максимума потерь при содержании пластификатора 40—60 вес.%. На основании анализа собственных и литературных данных авторы приходят к выводу, что характер изменения диэлектрич. потерь с т-рой не может служить доказательством наличия «свободного» и «связанного» пластификатора в системе (РЖХим, 1957, 4605). По мнению авторов, существующие межмолекулярные силы могут приводить к отклонениям от идеального статистич. распределения пластификатора в полимере, но не могут способствовать образованию в определенных стехиометрич. отношениях каких-либо ассоциатов.

Ю. Липатов

42140. Об ионной теломеризации. Асакура, Кагаку коге, Chem. Ind. (Japan), 1957, 8, № 2, 31—34 (японск.)

42141. Поликонденсация. Акиёси. Кагаку, 1957, Прилож. № 3, 77—86 (японск.)  
Обзор 76 назв.

42142. Некоторые новые направления в развитии химии кремний-органических полимеров. Андрианов К. А., Жданов А. А. В сб.: Успехи химии и технологии полимеров. 2. М., Госхимиздат, 1957, 53—61  
Обзор. Библ. 28 назв.

42143. О превращении гетероциклов в линейные полимеры. Стренихеев А. А. В сб.: Успехи химии и технологии полимеров. 2. М., Госхимиздат, 1957, 3—12

42144. Математический анализ кинетики свободно-радикальной полимеризации. Тан Ао-цин, Чжэн Шэн-ань (Tang Au-chin, Cheng Sheng-an), Дунбэй женьминь дасюэ цзыкань — кэсюэ сюэбао, Acta scient. natur., 1957, № 1, 153—164 (кит.; рез. англ.)

Получено теоретич. распределение по мол. весам полимеров, образующихся при различных механизмах иницирования радикальной полимеризации (фотохимическое термическое, с помощью веществных инициаторов). Даны основные условия применения метода стационарного состояния; показано, что при радикальной полимеризации метод стационарного состояния применим.

Из резюме авторов

42145. Полимеризация под воздействием радиоактивных излучений. Уно, Кагаку, 1957, Прилож. № 3, 42—52 (японск.)

Обзор. Библ. 30 назв.

Х. Багдасарьян

42146. Синтез и полимеризация метоксизамещенных (в ядре) стирола. I. Синтез и полимеризация монометоксистирола. Запелова Н. П., Котон М. М., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 8, 2138—2142

Изучена кинетика полимеризации *o*-, *m*- и *p*-метоксистирола (I) в отсутствие инициаторов при  $100$ ,  $110$  и  $125^\circ$ . Полученные полимеры — бесцветные термопластичные массы, растворимые в  $\text{C}_6\text{H}_6$  и  $\text{CCl}_4$  и не растворимые в спиртах. По величине мол. веса и теплотойкости полимеров исследуемые в-ва образуют ряд:  $n\text{-I} > o\text{-I} > m\text{-I}$ . Рассчитаны значения предположенного множителя  $K_0$  (1/сек) ( $o\text{-I}$   $3,3 \cdot 10^5$ ;  $m\text{-I}$   $2,0 \cdot 10^3$ ;  $n\text{-I}$   $8,0 \cdot 10^3$ ) и энергии активации  $U$  (ккал/моль) ( $o\text{-I}$  13,3;  $m\text{-I}$  15,3;  $n\text{-I}$  15,7). Т. Макарова

42147. Теплота сополимеризации акрилонитрила и хлорвинилидена. Нагао, Ямагучи (Nagao Hideo, Yamaguchi Teruo), Корэ кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 11, 1363—1365 (японск.)



**42148.** Исследование свободнорадикальной полимеризации с помощью измерения времени жизни свободных радикалов. I. Влияние  $\text{CCl}_4$  на полимеризацию стирола. Фудзии, Танака (Fujii Saburo, Tanaka Satohiro), Кобунси кагаку Chem. High Polym., 1957, 14, № 142, 107—116 (японск.; рез. англ.) Измерялось среднее время жизни ( $t$ ) кинетич. цепей при различной глубине фотополимеризации стирола в массе и в присутствии  $\text{CCl}_4$ . При малой глубине превращения  $\text{CCl}_4$  увеличивает скорость полимеризации и отношение  $K_p/K_0$  различно для сенсибилизированной и несенсибилизированной р-ции ( $K_p$  и  $K_0$  — константы скорости р-ции роста и обрыва цепей). При большой глубине полимеризации скорость полимеризации и время жизни заметно больше, чем при малой глубине, причем в чистом стироле это увеличение больше, чем в  $\text{CCl}_4$ .

Из резюме авторов

**42149.** Регулирующее влияние меркаптанов на полимеризацию ненасыщенных полиэфиров. Акита, Оиси, (Akita Tsutomu, Oishi Shin), Кобунси кагаку, Chem. High Polym., 1957, 14, № 148, 435—441 (японск.; рез. англ.)

Небольшие кол-ва меркаптана (I) ускоряют полимеризацию ненасыщ. полиэфиров, иницированную перекисью. Избыток I сильно замедляет полимеризацию. По-видимому, I участвует в окислительно-восстановительном иницировании как восстановитель, а также в р-ции передачи цепи. Из резюме авторов

**42150.** Кинетика подавления реакции полимеризации молекулярным кислородом. Хенрич-Оливе, Оливе (Reaktionskinetik der Polymerisationshemmung durch molekularen Sauerstoff. Henrici-Olivé S., Olivé S.), Makromolek. Chem., 1957, 24, № 1, 64—75 (нем.; рез. англ.)

Исследована кинетика полимеризации стирола в присутствии  $\text{O}_2$  при  $50^\circ$  (инициатор — динитрил азодизомасляной к-ты). Во время ингибиционного периода скорость полимеризации в  $\sim 7$  раз меньше, чем после исчерпания  $\text{O}_2$ , при этом образуется совместный полимер, в котором молекулы стирола и  $\text{O}_2$  чередуются. Константа скорости р-ции присоединения  $\text{O}_2$  к полимерному радикалу равна  $10^6$ — $10^7$  л/мол сек. См. также РЖХим, 1958, 27488.

А. Праведников

**42151.** Замедление полимеризации винилацетата. I. Влияние моновинилацетилена и дивинилацетилена на полимеризацию винилацетата. Мукумото (Mukumoto Kazuo), Кобунси кагаку Chem. High Polym., 1957, 14, № 149, 472—477 (японск.; рез. англ.)

Моновинилацетилен (I) снижает скорость полимеризации винилацетата (II). Начальная скорость полимеризации пропорциональна конц-ии I. Константы скоростей р-ции поливинилацетатного радикала (III) с I и дивинилацетиленом соответственно равны  $10,2 \cdot 10^3$  и  $107 \cdot 10^3$ . Установлено, что обрыв осуществляется в значительной степени в результате р-ции между III и радикалом I и что р-ции соединения III между собой, а также радикалов I между собой незначительны.

Резюме авторов

**42152.** Исследование полимеризации нитрила акриловой кислоты. I. Период ингибирования (1). II. Период ингибирования (2). III. Период ингибирования окислительно-восстановительной полимеризации. IV. Влияние дивинилацетилена на окислительно-восстановительную полимеризацию. Ямадзаки. V. Полимеризация, иницированная окислительно-восстановительной системой:  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ — $\text{NaHSO}_3$ . Такахаши, Ямадзаки. VI. Полимеризация иницированной окислительно-восстановительной системой  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ —этаноламин, Ямадзаки (Takahashi Akira, Yamazaki Isamu), Кобунси кагаку,

Chem. High Polym., 1957, 14, № 141, 20—27; 27—32; № 142, 79—86; 86—91; № 144, 191—195; 196—202 (японск.; рез. англ.)

I. Величина периода ингибирования (ПИ) при полимеризации нитрила акриловой к-ты (I), иницированной  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  в водн. р-рах, пропорциональна конц-ии ингибитора и обратно пропорциональна конц-иям мономера и инициатора (т-ра  $40$ — $58,5^\circ$ , dilatометрич. метод).

II. Теоретич. рассмотрение результатов, полученных в части I.

III. При полимеризации I, иницированной системой  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ — $\text{AgNO}_3$ , ПИ сильно сокращается по сравнению с полимеризацией, иницированной чистым  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  в тех же условиях. Величина ПИ пропорциональна конц-ии ингибитора и обратно пропорциональна конц-ии  $\text{AgNO}_3$  и  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ . Влияние конц-ии мономера на величину ПИ незначительно.

IV. Ингибирующее влияние дивинилацетилена (II) на полимеризацию I, иницированную системами  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ — $\text{NaHSO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ — $\text{AgNO}_3$  и  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ —гидрохинон, пропорционально конц-ии II. В присутствии II значительно снижаются скорость расхода мономера и степень полимеризации.

V. При полимеризации I, иницированной системой  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ — $\text{NaHSO}_3$ , установлено, что крит. конц-ия  $\text{NaHSO}_3$  равна  $3,6 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

VI. Скорость расхода I при полимеризации, иницированной системой  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ —этаноламин (III) в водн. р-ре, пропорциональна конц-ии I и корню квадратному из конц-ии III. Обсуждена кинетика и сделан вывод, что III участвует как в р-ции иницирования, так и в р-ции обрыва цепи.

Резюме авторов

**42153.** N-виниловые производные. II. Сополимеризация изопропилен-изоцианата. Харт, Ван-Дормала (Dérivés N-vinyligues. II. Copolymérisation de l'isocyanate d'isopropényle. Hart R., Van Dormael A.), Bull. Soc. chim. belges, 1956, 65, № 5—6, 571—579 (франц.; рез. англ.)

При сополимеризации (в атмосфере  $\text{N}_2$ ) изопропилен-изоцианата (I) с метилметакрилатом (II) и со стиролом (III) найдены для системы II—I  $r_1 = 0,0$ ,  $r_2 = 0,08$ , для системы III—I  $r_1 = 7$ ,  $r_2 = 0,14$ . Полученные результаты хорошо согласуются с данными Алфрея и Прайса (J. Polymers Sci., 1947, 2, 101); при сополимеризации CO-группа действует как донор электронов. Сообщение 1 см. РЖХим, 1957, 11653.

Л. Пески

**42154.** Совместная полимеризация 2-хлорбутандиена-1,3 с пентеном-1 в растворе ацетона под влиянием перекиси бензоила. Оганесян А. Г., Вартанян А. Л., Сб. научн. тр. Ереванск. политехн. ин-т, 1957, № 16, 41—45

Исследована сополимеризация 2-хлорбутандиена-1,3 (I) с пентеном-1 (II) в р-ре ацетона в присутствии 3 вес. % перекиси бензоила (III). Сополимеризация I с II начинается без индукционного периода и протекает с возрастающей скоростью. Сделано предположение, что I, являясь более реакционноспособным мономером, образует с III начальный активный комплекс. Сополимеризацию I с II осуществляют в запаянных эвакуированных ампулах при т-ре  $50 \pm 0,2^\circ$ . Сополимер I с II представляет собой беловатого цвета каучукоподобное не растворимое в обычных р-рах в-во.

С. Виноградов

**42155.** Изучение полимеризации солей акриловой кислоты. Сообщение 8. Сополимеризация акрилата натрия и эфиров акриловой кислоты в смешанных растворителях. Ито, Судзуки (Ito Hiroo, Suzuki Shigenari), Koré кагаку дайсё J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Soc., 1957, № 3, 341—343 (японск.)

27—32;  
196—202ри поли-  
мизации  
и моле-  
кул.ученных  
системой  
равенств  
K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> и  
ионами  
мономерова (II) в  
и K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>—  
ион, про-  
назначе-  
и степенсистемой  
конц-ни, иници-  
и в воде,  
адрилату  
ан вывод  
я, так же  
ме автороволимериза-  
Дорман  
de l'Ac-  
Oogmae  
3, 571—579изопропе-  
(II) и со-  
I r<sub>1</sub> = 0,8;  
14. Полу-ур-ями  
(101); при  
как допор  
11853.Л. Песин  
обутадиене-  
и влиянии  
арталия  
и-т, 1957,тадиена-13  
исутствии 3  
еризации 1иа и проте-  
предположе-  
обным мо-  
ивный по-  
иют в за-  
е 50 ± 0,2оватого це-  
ных р-рите-  
Винотрадио-  
риловой иакрилата и  
смешанных  
о Ниги-  
ку даэси-  
с., 1957, 6

Изучена сополимеризация акрилата Na (I) и метилакрилата или этилакрилата (II), или бутилакрилата в присутствии 0,03% NH<sub>4</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub> в смесях воды с CH<sub>3</sub>OH, спиртом, изопропанолом или диоксаном при 50 + 0,1°. При определенных соотношениях мономеров в условиях полной гомогенности полимеризуемого р-ра образуются полностью растворимые в воде сополимеры (приведены графики влияния состава р-рителя и соотношения мономеров на растворимость сополимеров). Для системы I—II рассчитано отношение реакционной способности мономеров (Mayo F. R., Lewis F. M., J. Amer. Chem. Soc., 1944, 66, 1594)  $r_1 = 1,5 \pm 0,1$  и  $r_2 = 5,7 + 0,2$  и построен график зависимости [η] 2 н. NaOH сополимера от состава р-рителя и достигаемой гомогенности р-ра. Сообщение 7, см. РЖХим, 1958, 20237.

42156. Исследование эмульсионной полимеризации I. Метилметакрилат. Икэмура, Икэда (Ikemura Tadashi, Ikeda Kojoji), Нихон дайгаку когаку кэнкюсё ихо, J. Res. Inst. Technol., Nihon Univ., 1957, № 15, 238—241 (японск.; рез. англ.).

Эмульсии метилметакрилата (I) без эмульгатора не расслаиваются при полимеризации, инициированной (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. Для получения стойкой эмульсии I с относительно малым размером частиц анионного эмульгатора требуется меньше, чем неионного. В присутствии незначительных кол-в H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в качестве катионного эмульгатора образуется стойкая эмульсия. Ее скорость коагуляции очень мала по сравнению со скоростью полимеризации. Относительная мутность стойких эмульсий мала. Скорость полимеризации растет с увеличением конц-н эмульгатора. Резюме авторов

42157. Полимеризация тетраметилэтилена. Асикари (Ashikari Nobuyuku), Корё караку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 10, 1204—1206 (японск.).

Тетраметилэтилен получен дегидратацией 2,3-диметилбутанола-2. Полимеризацию проводили при низкой т-ре в р-ре пропана; катализаторы: BF<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub>, SbCl<sub>5</sub>, TiCl<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Мол. вес полученного полимера 1500—4000.

42158. Полимеризация изопрена в присутствии металлоорганических соединений. I. Морита, Тобольский (Isoprene polymerization by organometallic compounds. I. Morita Hirokazu, Tobolsky Arthur V.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 22, 5853—5855 (англ.).

При катализе изопрена металлоорганич. соединениями получены следующие результаты (в условиях полимеризации даны: р-ритель гептан (I), бензол (II), эфир (III), тетрагидрофуран (IV), диоксан (V), N-диметиламин (VI); t°; А-гетерогенная система, Б-гомогенная система):

Катализатор	Условия полимеризации	% звеньев в полимере				
		1,2	3,1	транс-1,4	цис-1,4	1,3
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Li	I; 42; А	0	9	0	91	
	II; 42; А	0	9	0	91	
	III; 30,5; Б	7	69	24	0	
	IV; 30,5; Б	31	69	0	0	
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Li	III+I; 25; Б	3	29	68	0	
	III; 25; Б	7	61	32	0	
	IV; 25; Б	33	61	7	0	
	III + V; 25; Б	25	70	5	0	
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Na	VI; 0; Б	11	83	6	0	
	I; 40; А	10	83	7	0	
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> Na	IV; 40; Б	12	9	79	0	
	I; 40; А	12	70	18	0	
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> K	IV; 40; Б	9	8	83	0	
	V; 40; Б	24	60	16	0	

Влияние т-ры на строение полимера, полученного в тетрагидрофуране, меньше, чем в эфире. Природа органич. части металлоорганич. соединения влияет мало. Сделан вывод об определяющем влиянии природы металла и р-рителя на строение полимера.

Т. Гриценко  
42159. Исследование катионной полимеризации. Поведение стирола в кислоте. Иноуэ, Мима (Inoue Ryozo, Mima Seiichi), Кобунси кагаку, Chem. High Polym., 1957, 14, № 148, 402—414 (японск.; рез. англ.).

Исследованы электронные спектры стирола (I) и некоторых подобных в-в в р-ре H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Отличие в спектрах карбониевого иона I от спектра I объяснено различием в их электронных состояниях. Различие в спектрах карбониевого иона I и карбониевого иона димера I объяснено влиянием сверхсопряжения. Методом свободного электрона вычислен уровень энергии карбониевого иона и сравнен с данными эксперимента. Обсужден механизм полимеризации I в к-те.

Резюме авторов  
42160. Об одной заметке профессора К. Циглера. Неницеску (Cu privire la o notă a prof. K. Ziegler. Nenițescu C. D.), Rev. chim., 1957, 8, № 6, 409—411 (рум.; рез. русск., франц., нем., англ.).

Возражая на заметку Циглера (РЖХим, 1957, 58962), автор указывает, что статья Неницеску, Хуха и Хуха (РЖХим, 1957, 8309) представляет собой первое сообщение об использовании натрийалкилов в качестве катализаторов полимеризации этилена при нормальном давлении.

Т. Гриценко  
42161. Свойства алкилвиниловых эфиров с длинной цепью и их блокполимеризация. Комори, Синсуги, Сасаки, Симаока (Komori Saburo, Shinsugi Ei., Sasaki Takaaki, Simaoka Hiroshi), Корё караку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 10, 1132—1134 (японск.).

42162. Полимеризация формальдегида. Имото, Кобунси, 1957, 6, № 65, 389—391 (японск.).

Обзор. Библ. 4 назв. Ля Мен-юн

42163. Полимеризация метилполисилоксанов при каталитической перегруппировке на активированной глине. Исидзука, Аихара (Ishizuka Toshizo, Aihara Teruhiko), Корё караку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 10, 1198—1200 (японск.).

42164. О равновесных реакциях линейных метилполисилоксанов. Лендье, Терек (Lineáris metilpolisiloxánok egyensúlyozásáról. Lengyel Béla, Török Terencs), Magyar tud. akad. Kém. tud. oszt. közl., 1956, 8, № 1, 131—136 (венг.).

42165. Из химии кремнийорганических соединений. Каль (Z chemii związków krzemoorganicznych. Kahl Zofia), Kosmos (Polska), 1957, ВЗ, № 2, 145—153 (польск.).

Краткий обзор работ по синтезу кремнийорганич. полимеров (смола, эластомеров и масел). Ля Песин

42166. Новый тип полиамфолита: поли(4-винилпиридинбетанн). Лейденхейм, Моравец (A new type of polyampholyte: poly (4-vinyl pyridine betaine). Ladenheim Harry, Morawetz Herbert), J. Polymer Sci., 1957, 26, № 113, 251—254 (англ.).

Получен поли(4-винилпиридинбетанн) (I): 5%-ный р-р поли-4-винилпиридина со средним мол. в. 168 000



нагревают с 6-кратным избытком этилбромацетата при 52° в течение 3 дней; образование четвертичного соединения проходит практически до конца. Полученный



эфир подвергают гидролизу в кислой среде при 50°, после чего обрабатывают избытком  $\text{Ag}_2\text{O}$  и отфильтровывают. После центрифугирования, диализа р-ра и высушивания путем вымораживания получают I. Изучение ИК-спектра показало, что полоса, характерная для связи  $\text{C}=\text{N}$  в пиридине, смещается при получении четвертичного соединения, и появляется полоса, характерная для эфирной группы. В I появляется одна широкая полоса при 6,08—6,15  $\mu$ , перекрывающая полосы, характерные для четвертичного N и карбоксильной группы. В УФ-спектре I дает максимум поглощения при 240 м $\mu$ . При разбавлении р-ра I приведенная вязкость возрастает и резко падает даже при очень незначительном добавлении соли ( $\text{NaNO}_3$ ).

Н. Мотовилова

**42167. Синтез высокомолекулярных соединений, пригодных для изготовления волокна.** Ивакура, Кобунси, 1957, 6, № 66, 467—473 (японск.)

Краткое изложение существующих путей синтеза полиамидов и некоторых других полимеров для переработки на волокно. Л. Яновская

**42168. Структура мочевиновых смол и реакции между формальдегидом и мочевиной.** Коскикаллио (Karbamidimuovien rakenne ja formaldehydin ja karbamidin väliset reaktiot. Koskikallio Jouko), Suomen kem., 1956, 29, № 4, A107—A1113 (финск.)

**42169. Полипептиды.** XV. Инфракрасная спектроскопия и кинетика синтеза полипептидов; реакции, инициированные первичными аминами. Айделсон, Блаут. XVI. Полидисперсность и конфигурация поли- $\gamma$ -бензил-L-глутаматов низкого молекулярного веса. Митчелл, Вудуорд, Доти. XVII. Исследование кинетики полимеризации N-карбоксихидридов, инициированной первичными аминами, путем рассмотрения конфигурационных и стереохимических эффектов. Лундберг, Доти (Polypeptides. XV. Infrared spectroscopy and the kinetics of the synthesis of polypeptides: primary amine initiated reactions. Idelson M., Blout E. R. XVI. The polydispersity and configuration of low molecular weight poly- $\gamma$ -benzyl-L-glutamates. Mitchell J. C., Woodward A. E., Doty Paul. XVII. A study of the kinetics of the primary amine-initiated polymerization of N-carboxy-anhydrides with special reference to configurational and stereochemical effects. Lundberg R. D., Doty Paul), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 15, 3948—3955; 3955—3960; 3961—3972 (англ.)

XV. Изучалась кинетика полимеризации L-формы N-карбоксихидрида (I)  $\gamma$ -бензилглутаминовой к-ты при 34° в р-ре диоксана с инициатором *n*-гексиламином (II) методом ИК-спектроскопии (ослабление полос 1860 и 1790  $\text{cm}^{-1}$ , появление полос при 1550 и 1665  $\text{cm}^{-1}$ ). При полимеризации образуются полипептиды с малым мол. весом, растворимые в  $\text{HCOOH}$  ( $\gamma$ -полипептид и  $\beta$ -полипептид (III)), и высокомолекулярный полипептид, не растворимый в  $\text{HCOOH}$  ( $\alpha$ -полипептид (IV)). Определены константы скорости образования III  $k_{2a}$  и IV  $k_{2b}$  из спектральных и газометрич. (по кол-ву выделяющегося  $\text{CO}_2$ ) данных. Образование III в медленной и IV в быстрой стадиях полимеризации подтверждается наличием полос поглощения при 1675  $\text{cm}^{-1}$  (III, медленная стадия) и 1655 и 1550  $\text{cm}^{-1}$  (IV, быстрая стадия). Путем применения III, полученного с использованием *n*-гексилamina-1 D<sub>2</sub> для иницирования полимеризации I, показано, что средневесовая степень полимеризации образующегося полимера, рассчитанная из вискозиметрич. данных, значительно выше среднечисленной степени полимеризации, рассчитанной из кол-ва D, приходящегося на одну цепь. Для IV отношение *M* вес : *M* числ.  $\approx 2$  (см. часть XVI). Содержание D в исходном III равно сум-

ме содержания D в получающемся полимере и остающемся III. Полученные результаты указывают на превращение III в IV в процессе полимеризации. В начальной стадии полимеризации образуется  $\gamma$ -полипептид со степенью полимеризации 1—3, из которого затем образуются III и IV. Спектроскопич. данные, титрование концевых групп, определение содержания D, данные элементарного анализа, определение мол. веса по методу Арчибалда (Archibald W. J., J. Phys. Coll. Chem., 1947, 51, 1204) и данные по растворимости III указывают на то, что степень полимеризации III равна 3—6. IV имеет высокий мол. вес (степень полимеризации 300—400) и спиральную конфигурацию. Высокая скорость образования IV по сравнению с III объясняется тем, что скорость присоединения I к цепи, имеющей спиральную конфигурацию, выше, чем к неспиральной цепи, или тем, что спиральная конфигурация по стeric. причинам более выгодна для присоединения I.

XVI. Кондуктометрическое титрование аминогрупп 0,01 н.  $\text{HClO}_4$  в р-рителе  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$  показало на отсутствие расхода аминогрупп в процессе полимеризации и исчезновение аминогрупп при хранении полимера вследствие циклизации по концевым группам с выделением бензилового спирта. Кол-во карбоксильных групп, определенное путем титрования 0,01 н. р-ром  $\text{NaOCH}_3$  в бинарном р-рителе  $\text{CHCl}_3-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  в присутствии фенолфталеина, не зависит от мол. веса полипептида и примерно равно одной группе  $\text{COOH}$  на 300 звеньев мономера. Зависимость между средневесовым мол. весом и  $[\eta]$  (методом светорассеяния) в дихлоруксусной к-те не соблюдается для полипептидов низкой степени полимеризации (мол. вес определяется методом ультрацентрифуги). Отклонение от линейной зависимости наблюдается при степени полимеризации ниже 100. Отношение средневесовой к среднечисленной степени полимеризации различно для разных образцов полипептидов и указывает на полидисперсность последних. Производилось фракционирование полипептидов на 2 фракции ( $\beta$ - и  $\alpha$ -полипептиды) путем дробной экстракции  $\text{HCOOH}$  и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , хроматографии на бумаге или диализа. Критич. значение степени полимеризации, выше которой существует устойчивая спиральная конфигурация  $\alpha$ -полипептида в р-ре диоксана и диметилформамида, равно 10.

XVII. Из газометрич. данных в р-ре диоксана константа иницирования,  $k_{2a}$  и  $k_{2b}$  (л/моль сек) равны соответственно 0,2; 0,006 и 0,033. Положение излома на кинетич. прямых с увеличением отношения I:II смещается в область более низких значений расхода I. Большая часть карбоксильных групп в полипептидах возникает не в результате обрыва цепи, а в результате дебензилирования. Изменение констант скоростей роста цепи происходит при достижении степени полимеризации  $\sim 10$ , что соответствует критич. значению длины цепи для существования устойчивой спиральной конфигурации. Так как значение энергии активации р-ций образования III и IV невелико ( $\sim 10$  ккал/моль), изменение скорости полимеризации связано с уменьшением энтропии активации. Следы  $\text{HCl}$  сильно снижают  $k_{2b}$  вследствие р-ции с II с образованием соли. Излом кинетич. прямой полимеризации наблюдается при полимеризации в р-ре нитробензола, этиленхлорида,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$  или диоксана и не наблюдается в р-ре диметилформамида. При полимеризации рацемата I при мол. отношении I:II, равном 20,  $k_{2a}$  и  $k_{2b}$  равны соответственно 0,004 и 0,013 л/моль сек. Излом кинетич. прямой наблюдается при большем кол-ве потребленного I, чем при полимеризации L-формы; это указывает на то, что устойчивая спиральная конфигурация в случае рацемата

наступает при большей длине цепи, чем в случае L-формы. Часть XIV см. РЖХимБх, 1958, 2858.

И. Титорский

42170. Окислительно-восстановительные системы для инициирования радикальных процессов. Сообщение 6. Системы с участием кислорода для инициирования процесса окислительной деструкции полимеров. Т. И. Якова Е. И., Долгопоск Б. А., Рейх В. Н., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 9, 1111—1121

По уменьшению вязкости р-ров во времени изучалась окислительная деструкция (Д) синтетич. каучуков СКВ (I) и СКВ-30 (II) и полиизобутилена (III), инициированная окислительно-восстановительными системами с участием  $O_2$ ,  $H_2O_2$ , перекиси бензоила (IV), фенилгидразина (V), гидразобензола (VI), диэтилдиксималята (VII), бензоина (VIII), ди-трет-бутилгидроксиона (IX), трихлортифенола (X) и нафтена-та  $Fe^{3+}$  (XI) в этилбензоле при 50° (конц-ии: полимера 6—8%, восстановителя 0,028 M, XI 5—20 мол.% к восстановителю;  $O_2$  — непрерывно из газовой фазы). Д каучуков протекает с большой скоростью (I быстрее, чем II) в присутствии систем:  $H_2O_2$  — XI,  $O_2$  — V—XI (фенил-β-нафтиламин (XII) не ингибирует Д),  $O_2$  — VI—XI,  $O_2$  — VIII,  $O_2$  — VII—XI (немного эффективнее предыдущей,  $O_2$  — VIII—XI (XII ингибирует Д),  $O_2$  — IX—XI,  $O_2$  — X—XI; комбинация без XI мало эффективна, кроме  $O_2$  — VII. Д III быстро протекает в присутствии систем  $O_2$  — VIII—XI,  $O_2$  — IV—VIII—XI,  $O_2$  — IV—VIII—XI; один  $O_2$  Д не вызывает.  $H_2O_2$  при 50° в смеси 77% толуола и 23% пиридина в отсутствие XI не распадается, а в присутствии XI распадается с большой скоростью.  $H_2O_2$  при 20° быстро окисляет VII и медленно — VI.  $O_2$  при 50° не окисляет VIII, IX и X в присутствии XI. При 0° скорость поглощения  $O_2$  р-ром нафтена-та  $Fe^{2+}$  намного больше, чем при 40° р-ром VIII + XI в эквивалентных кол-вах, последняя примерно равна скорости восстановления XI с помощью VIII. При окислении V, VI и VII  $O_2$  найдена  $H_2O_2$ . Авторы предлагают 2 механизма р-ции образования радикалов ( $DN_2$  — восстановитель):  $DN_2 + O_2 \rightarrow +H_2O_2 + Fe^{3+} \rightarrow HO^{\cdot}$  и  $HO_2^{\cdot}$  (для систем с V, VI и VII, где  $H_2O_2$  образуется независимо от присутствия солей Fe); 2)  $Fe^{3+} + DN_2 \rightarrow Fe^{2+} + O_2 \rightarrow Fe^{2+} + O$  (или  $Fe^{2+} + O_2 \rightarrow DN_2 \rightarrow HO^{\cdot}$  (или  $HO_2^{\cdot}$ ) +  $Fe^{2+}$  (для остальных систем, где восстановители могут окисляться  $O_2$  только в присутствии солей Fe). Сообщение 5 см. РЖХим, 1958, 31254.

Т. Гриценко

42171. Исследование карбоксильных концевых групп в поливинилово-м спирте. I. Количественное определение карбоксильных групп и зависимость их содержания от условий приготовления полимера. II. Зависимость количества концевых групп от реакции передачи цепи. Сакурада, Йосидзак (Sakurada Ichiro, Yoshizaki Osamu), Кобунши какаку, Chem. High Polym., 1957, 14, № 146, 284—290 (японск.; рез. англ.)

I. Показано, что карбоксильные группы в поливинилово-м спирте (I) можно количественно определить кондуктометрич. титрованием. Электрометрич. титрованием установлено, что константа диссоциации карбоксильных групп равна  $1,6 \cdot 10^{-5}$ . Установлено образование лактонных колец при нагревании I, содержащего карбоксильные группы, в разб. водн. р-ре HCl. I, полученный омылением поливинилацетата (II) (продукт полимеризации винилацетата в массе), содержит в среднем одну карбоксильную группу на молекулу. Из II-продукта полимеризации в р-рителях, имеющих высокую константу передачи цепи ( $C_2H_5OH(CH_3)_2CO$ ), образуется I с содержанием 0,2 карбоксильной группы на молекулу.

II. Из кинетич. анализа получена зависимость содержания карбоксильных групп от  $k_{мон}/k_p$  и  $k_{пол}/k_p$

( $k_{мон}$  и  $k_{пол}$  — константы р-ции передачи цепи через мономер и полимер,  $k_p$  — константа скорости роста). Установлено, что  $k_{мон}/k_p$  равно  $7,7 \cdot 10^{-4}$  и  $5,7 \cdot 10^{-4}$  при 70 и 45° соответственно,  $k_{пол}/k_p$  равно  $1,35 \cdot 10^{-4}$  при обоих т-рах. Вычисленная на основании этих данных средне-вязкостная степень полимеризации на ~30% ниже полученной на опыте.

Резюме авторов

42172. Определение гидроксильных и карбоксильных концевых групп в полиэтилентерефталате. Уорд (The measurement of hydroxyl and carboxyl end groups in polyethylene terephthalate. Ward I. M.), Trans. Faraday Soc., 1957, 53, № 11, 1406—1412 (англ.)

При продолжительном встряхивании образцов аморфного полиэтилентерефталата (I) в тяжелой воде атомы водорода в концевых гидроксильных и карбоксильных группах замещаются на дейтерий. Процентное содержание  $D_2O$ , определенное по ИК-спектру в воде, полученной после сжигания образца I, а также данные об ИК-спектрах образцов I, содержащих разные кол-ва OH-групп, позволяют рассчитать их общее число и соотношение между ними, а следовательно, и среднечисловой мол. вес  $\bar{M}_n$ . Найдено, что  $[\eta] = 3 \cdot 10^{-4} M^{0,77}$ , где  $[\eta]$  — характеристич. вязкость  $\bar{M}_n$  — мол. вес.

Н. Плате

42173. Влияние γ-излучения на целлюлозу. Глегг, Кертез (Effect of gamma-radiation of cellulose. Glegg R. E., Kertesz Z. I.), J. Polymer Sci., 1957, 26, № 114, 289—297 (англ.; рез. нем., франц.)

Целлюлоза хлопка и древесины подвергнута действию γ-лучей от источника  $Co^{60}$  при дозах  $60 \cdot 10^3$ — $2300 \cdot 10^3$  рентген. Происходящая при этом деструкция цепей оценивалась по изменению вязкости р-ров в куприэтилендиамине. Показано, что наличие воды, сорбированной целлюлозой, не оказывает влияния на течение процесса деструкции; напр., хлопковая целлюлоза при содержании 3,5% воды или избытка воды распадается в одинаковой степени. Обнаружен эффект последовательности при влажности 0,26—0,32%, заключающийся в том, что вязкость облученного образца после облучения непрерывно падает в течение 30 дней; длительность эффекта не зависит от дозы облучения. На основании полученных данных вычислена доза облучения, необходимая для начала деструкции молекул (вычисление произведено на основе зависимости процента уменьшения вязкости р-ра от логарифма дозы облучения). Эта доза не зависит от влажности препарата и равна 34 000—64 000 рентген. Рассмотрена связь деструкции молекул целлюлозы под влиянием облучения с изменением свойства тканей фруктов и овощей, подвергнутых облучению. Показано, что разрушение тканей при облучении обусловлено главным образом распадом целлюлозы в в-ве стенок клеток.

Ю. Липатов

42174. О реакциях ароматических эфиродиазидов с γ,γ'-диаминодипропиловым эфиром. Гребер (Über Umsetzungen aromatischer Ätherdialdehyde mit γ,γ'-Diaminodipropyläther. Greber Gerd), Makromolek. Chem., 1957, 22, № 3, 183—194 (нем.; рез. англ.) Синтезированы тетраметиленгликоль-бис-(4-формилфениловый эфир) (I), гексаметиленгликоль-бис-(4-формилфениловый эфир) (II) и декаметиленгликоль-бис-(4-формилфениловый эфир) (III), исходя из n-оксибензальдегидкалия (IV) и соответственно ω,ω'-тетраметилендибромида (V), ω,ω'-гексаметилендибромида (VI) и ω,ω'-декаметилендибромида (VII); р-ций с γ,γ'-диаминодипропиловым эфиром (VIII) из I, II и III получены соответствующие димерные шиффовы основания. Строение димерного 54-членного основания II (IX) подтверждено гидрированием с  $LiAlH_4$  (X) во вторичный тетрамин (XI), 4  $NH_2$ -группы кото-



рого превращены с *n*-бромфенилизотиоанатом (XII) в производное тетрамоновины, а также присоединением к IX 4 молей дифенилкетена (XIII) с образованием производного  $\beta$ -лактама. Нагреванием р-ров IX образуются волокнистые полимерные шиффовы основания (по вискозиметрич. измерениям с мол. в. 14 000) лабильного характера, которые переведены в стабильные полимеры (с мол. в. 8—9000) гидрированием с X, а также действием XII (с XIII выпадают полимерные аморфные продукты присоединения). К 32 г IV в 80 мл диметилформамида (XIV) постепенно добавляли 21,6 г V в 20 мл XIV при 130—140°; через 2 часа выдержки при этой т-ре реакционную смесь вливали в 2 л воды, высажен I, выход 15 г, т. пл. 103—104° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Из 32 г IV и 22 г VI получен II, выход 26 г, т. пл. 108—109° (из 70%-ного сп.). Из 32 г IV и 30 г VII получено 26 г III, т. пл. 79—80° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Из 6,52 г II в 450 мл диоксана и 800 мл эфира и 2,64 г VIII в спирте через 8 дней получен IX, выход 6,75 г, т. пл. 150—155° (разл.). Из 2,98 г I в 200 мл спирта и 1,32 г VIII в 50 мл спирта получено димерное основание I, выход 1,9 г, т. пл. 122—126° (из диоксана-петр. эф., с образованием смолы). Из 3,82 г III и 1,32 г VIII получено 1,9 г димерного основания, т. разл. 85—90° (в нафталине). Нагреванием 0,38 г X в 50 мл тетрагидрофурана (XV) с 4,22 г IX в 200 мл XV с последующей фильтрацией образовавшихся от разложения водой LiOH и Al(OH)<sub>3</sub>, промывкой 50 мл XV, упаркой фильтра получено XI, выход 3,3 г, т. пл. 109—110° (из толуола-петр. эф.), мол. в. 845,85 (в нафталине),  $Z_n$  (в бэл., при 20°) 0,0044. Из 1,70 г XI в 100 мл толуола и 1,98 г XII в 150 мл толуола через 10 час. получено высаждением в петр. эфир соответствующее производное тетрамоновины, выход 2,6 г, т. разл. 75—77°,  $Z_n$  0,0044 (в XV). Из 1,69 г IX в 150 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$  и 1,94 г XIII в 10 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$  получен высаждением в петр. эфир лактам, т. разл. 110—112°,  $Z_n$  0,0041 (в бэл.). 100 мл 5%-ного р-ра IX в  $\text{C}_6\text{H}_6$  нагревали 30 час., после чего высаждением в петр. эфир получали 4,2 г нестабильного полимера  $Z_n$  0,090 (в XV, при 20°). К 0,38 г X в 1,5 л XV добавляли р-р полимера, полученный нагреванием (30 час.) 4,22 г IX в 90 мл диоксана; после 1 часа нагревания и фильтрации от небольшого кол-ва осадка (предположительно комплекса наиболее высокомолекулярной части полимера с X) и осадка LiOH и Al(OH)<sub>3</sub>, полученных от разложения водой, упарки фильтра и высаждением в 1 л петр. эфира получен каучукоподобный стабильный полимерный амин, выход 2,5 г, т. пл. 70—72° (из XV-петр. эф.),  $Z_n$  0,039 (в бэл.) и 0,031 (в XV). Из 1,70 г полимерного амина в ксилоле и 1,98 г XII получен осадок соответствующей полимерной тетрамоновины, выход 2,9 г, т. пл. 86—90° (разл.),  $Z_n$  0,025 (в XV, 20°). К 1,94 г XIII в 10 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$  добавлен р-р лабильного полимера, полученный нагреванием 30 час. 1,69 г IX в 30 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$ ; после высаждения (через 7 час.) в петр. эфир получен полимер, выход 2,8 г, т. разл. 86—90°,  $Z_n$  0,034 (в  $\text{C}_6\text{H}_6$ , 20°). Л. Песин

**42175. Органосилилпроизводные дикарбоновых кислот, оксикарбоновых кислот и сахаров.** Хенглейн, Абельснес, Хенек, Линхард, Накре, Шейност (Organosilyl-derivate von Dicarbonsäuren, Oxycarbonsäuren und Zuckern. Henglein F. A., Abelsnes G., Heneka H., Lienhard K. I., Nakre P., Scheinost K.), Makromolek. Chem., 1957, 24, № 1, 1—24 (нем.; рез. англ.)

При взаимодействии с алкил- и арилхлорсиланами получены силилпроизводные (I) (простые и сложные эфиры) дикарбоновых к-т (II): терефталевой, фумаровой, себаценовой, оксикислот (III): молочной и вин-

ной; сахаров (IV): глюкозы, галактозы, фруктозы и сахарозы; декстрина (V) в присутствии пиридина (VI) и формамида (VII), по методике примененной ранее для получения I, пектина, целлюлозы и глюкозы (РЖХим, 1957, 37901, 51348). Предполагается, что VI служат катализатором р-ции, а VII акцептором HCl. Описаны физ. константы, содержание Si, мол. вес (криоскопически) и другие свойства продуктов р-ции. II растворимы в неполярных органич. р-рителях, отличаются весьма легкой гидролизующестью (мгновенно в присутствии следов воды или при стоянии на воздухе в течение нескольких часов). То же относится к III. Из полученных при взаимодействии с бифункциональными алкил- или арилсиланами полиэфиров дикарбоновых к-т лишь производные терефталевой к-ты обладают ярко выраженными термопластичными свойствами. IV большей частью маслянистые вязкие жидкости, растворимые в неполярных органич. р-рителях, легко гидролизуются водой и разб. к-тами до исходных сахаров. Вакуум-перегонка IV дает возможность разделить сахара с различным числом углеродных атомов или OH-групп, а также смесь моно- и дисахаридов.

**42176. Свойства окисленных периодатным методом полисахаридов. Часть VI. Слизь из *Dilsea edulis*.** Барри, Мак-Кормик (Properties of periodate-oxidised polysaccharides. Part VI. The mucilage from *dilsea edulis*. Barry Vincent C., McCormick John E.), J. Chem. Soc., 1957, June, 2777—2783 (англ.). Экстрагированная разб. HCl слизь (I) из красной водоросли *Dilsea edulis* в виде белого волокнистого материала очищалась осаждением спиртом из водн. р-ров и диализом в 2%-ной HCl против дистил. воды. Полученный белый зернистый порошок ( $[\alpha]_D^{20} +65,7$ , содержит золы 14,7%) подвергался гидролизу 0,5 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при 90°, 8 час. Продукты гидролиза (хроматография на бумаге) содержали, кроме  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , главным образом D-галактозу (II), ~7% ксилозы (III), 10% глюконовой к-ты (IV) и следы 3,6-ангидро-D-галактозы (V) и гидроксиметилфурфуральдегида (VI). Строение I выяснялось при помощи 3-ступенчатого периодатного окисления с последующей деградацией уксуснокислым фенилгидразином (ч. V см. РЖХим, 1957, 23317). Предполагается, что в основе полисахарида I лежит остов (VII) из звеньев связанной в положении 1→3 галактопиранозы (VIII), на концах которого находятся VIII, имеющие по сульфатной группе у C<sub>6</sub> (этим авторы объясняют снижение содержания серы при ступенчатой обработке I). От VII отходят разветвления, состоящие из VIII, чередующейся с III, связанной в положении 1→3, а также связанной в положении 1→4 галактопиранозы (подпадающей периодатному окислению, вследствие чего обнаружен эритроазон). Ответвления заканчиваются IV в 6,3-лактонной форме. Предложенная схема строения выдвинута главным образом для объяснения полученных результатов и не претендует на точное отображение структуры I или продуктов ее деградации.

**42177. Об искусственных гуминовых кислотах.** Кумада (On artificial humic acids. Kumada Kyoichi), Soil and Plant Food, 1956, 2, № 2, 106—111

Получены искусственные гуминовые к-ты (ИГК) из многочисленных органич. соединений кипячением с к-тами или щелочами, а также обработкой окислителями с последующей экстракцией кипящей слабой щелочью. Спектры поглощения ИГК оказались отличными от спектров исходных соединений, однако только у части из них спектры сходны со спектрами гумусовых к-т почвы (ГКП), а высокая стабильность в отношении окислителей и обесцвечивающего действия щел. р-ра типичная для ГКП, была обнаружена только у ИГК.

полученных при обработке древесного угля  $\text{KClO}_3$ , с последующей экстракцией щелочью, и из меланина, полученного обработкой черных волос  $\text{HCl}$  (к-та) с последующей экстракцией щелочью. Л. Песин

42178. Строение декстрина пшеничного крахмала. Кристенсен, Смит (The constitution of a wheat dextrin. Christensen G. M., Smith F.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 16, 4492—4495 (англ.)

Пшеничный крахмал (К) подвергли декстринизации в присутствии кислого катализатора (2 н.  $\text{HCl}$ ), фракционировали и очищали ацетилированием с последующей регенерацией. Исследована фракция декстрина (Д) с  $[\alpha]_D^{25} + 132^\circ$ . Окисление  $\text{NaIO}_4$  показало, что повторяющееся звено состоит из 8 ангидроглюкозных остатков (ГО) (в исходном К 20 ÷ 25 ГО). Аналогичный результат дало восстановление Д  $\text{NaBH}_4$  с последующим гидролизом. В результате исчерпывающего метилирования Д и последующих метанолиза и гидролиза выделены 2,3,4,6-тетра-(I) (12,2%), 2,3,6-три-(74,8%), 2,3-ди-(3,9%), 2,6-ди-(II) (7,9%) и следы 2- и 3-метилглюкозы. Наличие значительного кол-ва I указывает на большую разветвленность Д по сравнению с К, а наличие II, отсутствующего в гидролизатах К, указывает на появление связей 1→3 в Д.

Т. Макарова  
42179. О свойствах  $\alpha$ -целлюлозы, выделенной из ископаемой древесины сосны тысячелетнего возраста. Скриган А. И., Шишко А. М., Жбанков Р. Г., Докл. АН СССР, 1957, 115, № 1, 114—117

Приведены данные об элементарном составе и ИК-спектрах  $\alpha$ -целлюлозы ( $\alpha$ -Ц), выделенной из целлюлозы (Ц) различного возраста от 1 месяца до 150 000 лет. Содержание  $\alpha$ -Ц меньше всего в Ц месячного и годичного возрастов, больше всего в Ц 100—500-летнего возраста. С увеличением возраста Ц в ней несколько увеличивается содержание С и снижается содержание Н и О, а также степень полимеризации. По мнению авторов,  $\alpha$ -Ц по мере увеличения возраста претерпевает процессы дегидратации и гидролиза подобно терпенам и смоляным к-там. В работе приведены ИК-спектры  $\alpha$ -Ц, ее ацетатов и нитратов, а также дейтерированной  $\alpha$ -Ц в области 2 ÷ 7  $\mu$ . Н. Леншина

42180. Присутствие 2-О-метил-L-фукозы в качестве составной части полисахаридов листьев сливы. Андерсон, Андреус, Хаф (Occurrence of 2-O-methyl-L-fucose as a constituent of plum leaf polysaccharides. Anderson J. D., Andrews P., Hough L.), Chemistry and Industry, 1957, № 44, 1453 (англ.)

В гидролизате полисахаридов, содержащихся в листьях сливы, наряду с ранее идентифицированной 2-метил-D-ксилозой (РЖХим, 1957, 15941), обнаружена 2-метил-L-фукоза, что является первым случаем нахождения 2-метилдезоксимоз в природных веществах.

Е. Кронгауз  
42181. Строение декстрина из кукурузного крахмала. Гирдес, Льюис, Смит (The constitution of corn starch dextrin. Geerdes J. D., Lewis Bertha A., Smith F.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 15, 4209—4212 (англ.)

Декстринизация кукурузного крахмала (К) заключается не только в укорачивании цепей (определяемое периодатным окислением и падением вязкости), но и в транс-глюкозидации, в результате которой образуются разветвленные структуры. Это вытекает из окисления К и различных фракций декстрина (Д)  $\text{NaIO}_4$ , которое показывает, что в Д содержится больше глюкозидных остатков, устойчивых к окислению, чем в исходном К. Из гидролизата метилированного Д выделены хроматографически 2,6-ди-(10%), 3,6-ди-метил-(3,2%)-2-(1,5%), 3-(0,8%) и 6-метил-D-глюкозы

(0,5%), что указывает на высокую степень разветвленности молекул Д.

Е. Родионова  
42182. Структура лигнина. XI. Количественное изучение алкохолиза лигнина. Сарканен, Шюрх (Lignin structure. XI. A quantitative study of the alcoholysis of lignin. Sarkanen Kyosti, Schuerch Conrad), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 15, 4203—4209 (англ.)

При повторном этанолизе (пред. сообщ. см. РЖХим, 1958, 10209) фракций этанолигнина (I), полученных трехступенчатым этанолизом древесины, не растворимых в эфире, происходят несколько независимых друг от друга р-ций. Образцы I (1 г) растворялись в 100 мл 0,38 н. хлороформ-спирт. р-ра  $\text{HCl}$  и нагревались в запаянном сосуде при  $65^\circ$  в течение 0—140 час. У первых фракций I кол-во этоксилильных групп в первые часы реэтанализа быстро возрастало до 0,55 на мономерную единицу, а затем очень медленно падало, у последней фракции I сразу очень медленно падает. Содержание фенольных групп увеличивается до 0,55—0,65. При этом, как показывают УФ-спектры, образуются фенольные гидроксилы и карбонильные группы в  $\alpha$ -положении к ядру в соотношении 1:1. Только 60% *n*-феноксигрупп превращаются в свободные фенолы. Из исследований следует, что I содержит 3 вида фенольно-эфирных связей, одна из которых устойчива к этанолизу, другие расщепляются с различной скоростью. Снижение мол. веса указывает на то, что образование фенольных групп при реэтанализе является следствием расщепления молекул I. Наблюдается также снижение содержания кислорода (0,3—0,6 атома на гваяцилпропановое звено). Это является следствием внутримолекулярной конденсации. При повторном этанолизе I и гваяцилглицерин- $\beta$ -арилового эфира имеется аналогия в наблюдаемых р-циях. Е. Родионова

42183. Характеристика декстранов по оптическому вращению их медноаммиачных комплексов. Скотт, Хелман, Сенти (Characterization of dextrans of the optical rotation of their cuprammonium complexes. Scott T. A., Hellman N. N., Senti F. R.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 5, 1178—1182 (англ.)

Излагается метод определения абс. содержания ангидроглюкопиранозидных единиц, соединенных через 1—2 и 1—4 глюкозидные связи в молекулах декстрана. Метод основан на сравнении уд. оптич. вращательной способности  $[\alpha]$  декстрана в водн. р-ре и в медноаммиачном р-ре. Считается, что «вращательный сдвиг»  $M[\alpha]_{4358}/n$  (BC) декстрана складывается из составляющих его ангидроглюкопиранозидных единиц.  $M$  — мол. вес,  $n$  — степень полимеризации,  $[\alpha]_{4358}$  — разница между  $[\alpha]$  водн. и медноаммиачного р-ров декстрана при  $\lambda = 4358$  А. Влияние каждого ангидроглюкопиранозидного звена на BC тем больше, чем больше способность к образованию медноаммиачного комплекса у ОН-группы 2, 3 и 4-го атомов С. Основываясь на результатах измерения  $[\alpha]$  р-ров метилзамещ. глюкопиранозидов в воде и в медноаммиачном р-ре, авторы полагают, что ангидроглюкопиранозидные звенья (A3), соединенные между собой в положении 3, не способны к образованию комплекса; A3, связанные в положении 2 и 4, одинаково способны к образованию комплексов 3, 4- и 2,3-гидроксильных соответственно и в результате не создают вращательного сдвига (BC), так как BC комплекса у 3 и 4 и 2, 3 гидроксильных составляет соответственно +200 000° и —200 000°. Звенья, связанные в положении 1 и 6, имеют разную вероятность образования комплексов у 2,3 и 3,4-гидроксильных, и результирующий BC комплексов составляет —99 000°. Последняя цифра получена из измерений активности декстрана известной 1,6 структуры. BC конечной группы, присоединенной



через положение 1, считается равным  $+25\,000^\circ$ . Общая величина  $BC = M[\alpha]/n$  есть сумма  $-99\,000^\circ (2F'_{16} - 1) + 25\,000^\circ (1 - F'_{1,6}) + 200\,000^\circ (F_{1,2} - F_{1,4})$ . Здесь  $F_{1,2}$  — есть содержание одной доли АЗ, присоединенных в положении 1—2, и т. д.  $F'_{1,6} = F_{1,6} + F_1$ , где  $F_1$  — доля конечных групп. По измеренным значениям  $M[\alpha]/n$  и данным периодатного анализа сумм  $F_{1,2} + F_{1,4}$  авторы вычислили  $F_{1,2}$  и  $F_{1,4}$  ряда образцов декстрана. Авторы указывают, что декстраны, имеющие помимо 1—6 наибольшее кол-во 1—2-связей, должны иметь положительную величину  $\Delta[\alpha]_{4358}$ , а декстраны, в которых помимо 1—6 преобладают 1—4-связи, должны давать отрицательный ВС, больший, чем  $-99\,000^\circ$ , характеризующий чистый 1—6-декстран. Э. Бютнер

42184. Хитин. Трейси (Chitin. Tracey M. V.), Revs Pure and Appl. Chem., 1957, 7, № 1, 1—14 (англ.)  
Обзор методов получения хитина (I), работ по доказательству строения I, изучению физ. и хим. свойств, методов по распознаванию и идентификации I, получению и использованию производных I. Библ. 66 назв. Л. Песин

42185. Гидролиз сульфата декстрана. Оверенд Риккетс (Hydrolysis of dextran sulphate. Overend W. G., Ricketts G. R.), Chemistry and Industry, 1957, № 20, 632 (англ.)

Ранее было установлено при помощи ионофораза, что щел. гидролиз сульфата декстрана (РЖХим, 1957, 54471) приводит к образованию остатков D-альтрозы, D-гулозы (I) и D-маннозы (II) в цепи полисахарида, что объясняется образованием  $\alpha$ -окисей и их расщеплением при гидролизе. Напр., I образуется из остатков D-глюкозы, имеющих сульфогруппы при  $C_{(3)}$  или  $C_{(4)}$ , через образование промежуточной 3:4-ангидро-D-аллозы или 3:4-ангидро-D-галактозы. Образование II объясняется эпиксидной миграцией. Л. Михайлова

См. также разделы Каучук натуральный и синтетический, Резина, Синтетические полимеры, Пластмассы и рефераты: Физ. св-ва высокополимеров 38663, 39118. Кинетика и механизм полимеризации 38973, 38975.

## НОВЫЕ КНИГИ, ПОСТУПИВШИЕ В РЕДАКЦИЮ

**Правило фаз и его применение.** Финдлей Перен. с 9-го англ. изд., перераб. Кемпбелл, Смит (Die Phasenregel und ihre Anwendungen. Findlay Alexander. 9. Aufl., bearb. Campbell A. N., Smith N. O. Übers. aus dem Engl. Weinheim, Verl. Chemie G. m. b. H., 1958, XV, 368 S., ill.) (нем.)

Книга представляет собой перевод с 9-го английского издания, переработанного Кемпбеллом и Смитом и вышедшего в 1951 г.

Книга несколько больше по объему сравнительно с вышедшим в СССР в 1935 г. переводом с 7-го издания.

Добавлены главы о термодинамическом (графическом) выводе типов диаграмм равновесия и об экспериментальном определении ликвидуса.

Исключены многие таблицы (давления паров, температуры ликвидуса и др.).

Разделы, касающиеся равновесия жидких и твердых фаз и образования твердых растворов в двойных и тройных системах, полностью переработаны, введены новые рисунки, более основательно рассмотрены процессы, соответствующие различным областям диаграмм систем.

При изложении двойных и более сложных систем больше места уделено рассмотрению пространственных моделей.

Более половины рисунков заменены новыми.

В. Соколов

**Химические проблемы процессов в реактивном двигателе.** Пеннер (Chemistry problems in jet propulsion. Penner S. S., London—New York—Paris—Los Angeles, Pergamon Press, 1957, xiv, 394 pp., ill., 90 sh.) (англ.)

Книга представляет собой монографию из серии International series of monographs on aeronautical sciences and controlled flight, издаваемой под общей редакцией фон Кармана и Драйдена (T. von Kármán, H. Dryden). Она составлена на основе курса лекций, читанных автором, начиная с 1950 г., и предназначена для исследователей и технологов, работающих в области реактивных двигателей, желающих ознакомиться с основными идеями и методами современной химии. Она может быть полезна также студентам и аспирантам, готовящимся к научной деятельности в области фундаментальных проблем горения.

Монография состоит из трех частей.

**Часть I. Структура атомов и молекул.** Введение в современное учение о строении одно- и многоэлектронных атомов, описание принципов применения к их изучению методов волновой механики, природы молекулярных и химических связей, их энергии; в качестве иллюстративного применения дан обзор термических и химических свойств ряда типичных ракетных топлив.

**Часть II. Термодинамика сгорания.** Изложение общих основ термодинамики — математическое введение, первое начало, второе начало, теплоемкости и теплоты реакций, критерий равновесия. Термодинамика сгорания — расчет адиабатических температур пламени и равновесного состава продуктов, примеры расчета равновесий в условиях ракетной камеры. Основы учения о фазовых равновесиях и методы расчета термодинамических функций для одно- и многоатомных молекул.

**Часть III. Сгорание** (почти 1/3 объема книги). Вопросы, относящиеся к развитию реакции в струе реагирующего газа — общие законы кинетики химических реакций, уравнения сохранения, коэффициенты пере-

носа. Кратко излагаются теория Семенова для цепных пределов воспламенения и вывод основных формул для распространения стационарной детонационной волны. Значительно более детально изложены теория диффузионных пламен — гомогенных и гетерогенных, и реакции, идущие в условиях расширения в сопле Лаваля. Большое место уделяется также современному состоянию теории ламинарного пламени в заранее перемешанных газах. Отмечается особая важность скорости ламинарного горения, как определяющего фактора для технических процессов горения — турбулентных пламен, пределов воспламенения, стабилизации пламен. В качестве введения к практическим проблемам горения рассматриваются предложенные различными авторами безразмерные критерии для химической реакции в потоке, применение метода размерностей к распространению ламинарных пламен, срыву и обратному пробою пламени горелки, горению капли жидкого топлива в атмосфере окислителя, стабилизации пламен на плохо обтекаемых телах и др. Рассматривается для иллюстрации ряд проблем сгорания жидких ракетных топлив. А. Соколик

**Дитизон и его применение в микроанализе и в анализе следов.** Иванчев (Das Dithison und seine Anwendung in der Mikro- und Spurenanalyse. Iwantschew Georg. Weinheim, Verl. Chemie GmbH, 1958, 272 S., ill.) (нем.)

Монография, представляющая собой в основном практическое руководство по применению дитизона в анализе следов металлов.

Книге предпослано вступительное слово автора дитизонного метода проф. Хельмута Фишера.

Структура и содержание книги:

**Часть А** (стр. 15—44). **Дитизон и его внутрикомплексные соли.** Физические и химические свойства дитизона и дитизонатов, их спектры поглощения в различных растворителях, строение молекул дитизона и ее таутомерия, строение молекул дитизонатов, равновесия в двухфазных системах и др.

**Часть В** (стр. 45—92). **Общая аналитическая техника.** Изложена техника работы с дитизоном: подготовка посуды, очистка реактивов, общие принципы методов экстракционного титрования и различных вариантов колориметрических методов, разделение металлов дитизоном в присутствии различных комплексобразователей.

**Часть С** (стр. 93—199). **Применение дитизона в количественном анализе.** Эта часть состоит из 18 разделов, посвященных следующим металлам: серебро, ртуть, палладий, платина, золото, полоний, медь, висмут, индий, олово, цинк, кадмий, кобальт, никель, свинец, железо, марганец, таллий. Для каждого элемента приведены необходимые теоретические сведения, спектры поглощения и несколько (2—7) методик по анализу силикатов, металлов и сплавов, биологических материалов и др. По каждой методике указаны границы применимости метода и относительная ошибка.

**Часть D** (стр. 201—218). **Применение дитизона в качественном анализе.** Рассматривается определение 14 металлов (вышеперечисленных, за исключением платины, полония, железа и марганца), которые делятся на группы следующим образом:

I. Группа минеральной кислоты:  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^{+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ .

II. Группа уксусной кислоты:  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $(\text{Cd}^{2+})$ ,  $(\text{Sn}^{2+})$ .

III. Группа едкой щелочи:  $\text{Ag}^{+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $(\text{Zn}^{2+})$ ,  $(\text{Tl}^{+})$ .



IV. Группа цианида:  $Pb^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Tl^{+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $(In^{3+})$ .  
Описан ход анализа и приведены таблицы качественного анализа экстракционным путем.

**Часть Е** (стр. 219—227). *Специальные применения дигизона*. Описано применение в качестве индикатора в объемном анализе, в эмиссионном спектральном анализе, в хроматографическом адсорбционном анализе и др.

В *Дополнении* (стр. 229—233) описан синтез дигизона и упомянуты его аналоги.

В разделе *Литература* (стр. 235—257) приведено свыше 500 ссылок с 1878 г. по 1956 г. В. Лукьянов. **Новые основы для масел и лосьонов. Рецептуры и применение.** Гофман (New unguent bases and lotions. Formulae and uses. Hoffman Isaac Kenneth. New York, Chem. Publ. Co., Inc., 1957, 152 pp., 4.75 doll.) (англ.)

Книга представляет собой сборник рецептов (~ 260) основ различных типов («вода в масле»; «масло в воде»; «смывающиеся»; «несмывающиеся»; «безводные») для масел и лосьонов с указанием количества ингредиентов, способа приготовления и свойств основы и снабжена списком литературы (~ 140).

Книга может служить полезным справочным пособием для химиков и технологов фармацевтической и косметической промышленности, а также для врачей-дерматологов и фармацевтов.

Н. Любошиц. **Газификация и окисление топлив. Теоретические основы и промышленное применение окислительной конверсии.** Мённе (Gazéification et oxydation des combustibles. Bases théoriques et réalisation industrielles de la conversion oxydante. Meunier Jacques. Paris, Masson et Cie 1958, 550 p., ill., 5200 fr.) (франц.)

Книга состоит из 4 частей (разделенных на 26 глав).

**Часть первая. Окислительная конверсия топлив. Производство горючих газов путем окисления топлив.**

Глава I. Общие сведения.

Глава II. Различные аспекты окислительной конверсии.

**Часть вторая. Топлива.**

Глава III. Общие сведения о топливах.

Глава IV. Нефтяные топлива.

Глава V. Твердые ископаемые топлива.

Глава VI. Проблемы происхождения и структуры каменных углей.

Глава VII. Природные газы. Метан.

**Часть третья. Теоретические основы и общее учение об окислительной конверсии.**

Раздел I (глава VIII). Стехиометрия.

Раздел II (главы IX—XII). Термохимия (термодинамические и термохимические основы; теплотворная

способность; изменения химической энтальпии при окислительной конверсии; тепловые балансы).

Раздел III (главы XIII—XV). Термодинамика и кинетика (термодинамические равновесия при окислительной конверсии; важнейшие кинетические данные).

Раздел IV (главы XVI и XVII). Теоретическое рассмотрение на основе гомогенного равновесия водяного газа.

**Часть четвертая. Процессы.**

Раздел I (главы XVIII—XXI). Газификация в стационарном слое (воздушный газ; различные ауто-термические процессы; водяной газ; аллотермические процессы).

Раздел II (главы XXII и XXIII). Газификация в суспензии (газификация в псевдооживленном слое; газификация в жидком потоке).

Раздел III (XXIV—XXV). Окислительная конверсия углеводородов.

В конце книги даны таблицы физико-химических и технических величин, а также список литературы (351 назв.).

М. Хайкин. **Дистилляция в нефтеперерабатывающей промышленности.** Вюнтье (La distillation dans l'industrie du pétrole. Wuithier P. Ecole nat. supér. pétrole et moteurs. Inst. franç. pétrole, 1956, № 873, VII, 197 p., ill.) (франц.)

Книга представляет собой монографию, посвященную теории дистилляции и абсорбции применительно к бинарным и многокомпонентным смесям и ее практическому приложению в нефтеперерабатывающей промышленности.

В книге рассматриваются следующие вопросы:

Определение и терминология.

Испарение чистой жидкости и смеси.

Основные виды диаграмм фазового равновесия.

Методы вычисления равновесных составов жидкой и паровой фазы для смеси, компоненты которой взаимно растворимы во всех соотношениях.

Методы вычисления равновесных составов жидкой и паровой фазы для смеси взаимно нерастворимых жидкостей.

Кривые дистилляции бинарных смесей.

Периодическая и непрерывная дистилляция многокомпонентных смесей.

Вычисление равновесных составов жидкой и паровой фазы для многокомпонентных смесей.

Кривые дистилляции многокомпонентных смесей.

Приложения к расчету ректификационных колонн различных типов.

Определение основных размеров колонны.

Трубчатые печи.

Абсорбция из бинарных и многокомпонентных смесей.

Ю. Петровский

## АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

### А

- Абрашнина Э. Н. 41217  
Абрамова М. А. 41216  
Або 40525  
Або 41717  
Або Х. 40633 П  
Або Я. 40718 П  
Або 40719 П  
Ава 40289, 40301  
Авгуль Н. Н. 39078  
Августинин А. И. 39936  
Авербух Б. Я. 41272  
Агбалъянц Г. Г. 41283, 41287  
Агапов В. В. 41291  
Агуми 41714  
Амаратвили П. В. 41295  
Амхара 42163  
Айно Г. 40589 П  
Айнунамедова М. Б. 41215  
Айхондаев Б. И. 42128  
Айвазян Х. 40229 П  
Айхон 42141  
Айта 42149  
Айта П. 41616 П  
Айхата 39093  
Айхельруд Н. В. 39154  
Айюда Х. 40594 П  
Амсандров К. С. 38778  
Амсандров Н. А. 41276  
Амсандрова Е. М. 39117  
Амсандрова Н. Д. 39930  
Алимарин И. П. 39333  
Алимов П. И. 39720  
Алимов Т. Е. 40928  
Альбота Л. А. 39160  
Алюшин М. Т. 39100  
Аманаса М. 40557 П  
Аманов М. 39364  
Амануна 38799  
Амату Х. 40229 П  
Америн Б. К. 41047 К  
Амгеницкая Р. 40350  
Андо 39549  
Андо И. 40193 П  
Андо М. 40531 П  
Андреев Д. Н. 39702  
Андреева Е. И. 41185  
Андреанов К. А. 39708, 41601 К, 42142  
Андрюхина Т. Д. 40409  
Антоневич Н. К. 40342  
Антонов В. Я. 40906  
Аоги Т. 40564 П  
Аоки И. 40258 П  
Аояги И. 40173 П  
Аояма И. 39894 П  
Апин А. 38563 К  
Араи Т. 41616 П  
Аранельян Н. А. 39401  
Араки 40483  
Арата 39786  
Арбузов А. Е. 39490  
Арбузов Ю. А. 39683  
Ардашев Б. И. 39661, 39662  
Арешидзе Х. 39535  
Артемченко М. А. 41794 К  
Арутюнова Л. В. 38802  
Арцимович Л. А. 39461  
Асада 39348  
Асан 40911  
Асака 41555  
Асаока 41855  
Асакура 42140  
Асикири 42157  
Аскалонов С. 41431  
Аскинази Е. Г. 40926  
Асо К. 41239, 41321  
Афанасьева М. 39242  
Ахвердов И. Н. 40514  
Ахматович О. 39559, 39575  
Ахрем И. С. 39522  
Ацус-Ацунас И. 38576 К
- ### Б
- Бабаев Е. В. 39843  
Бабеняшев В. М. 39353, 39383  
Бабинова А. А. 41745  
Бабно А. К. 39304  
Багбанлы И. Л. 39355  
Вакал С. С. 41314, 41319  
Балакирев А. А. 40353  
Баладин А. А. 38994, 38999  
Балдин А. М. 38572  
Бан М. 40623 П  
Бао Гуан-ди 41980  
Барабошкин А. Н. 38831  
Барамбойм Н. К. 42132  
Бардышев И. И. 41120  
Барнов С. А. 39336 К  
Барсуков Е. Я. 40975  
Бартенев Г. М. 40403  
Бархаш В. А. 39637  
Баснова З. А. 39361  
Баталин А. Х. 38541  
Батулин Е. Б. 40972  
Бауер Я. 38717  
Башилов А. А. 38581  
Башкиров А. Н. 39731  
Безбородов М. А. 40334  
Белашенко Д. К. 38895, 38903  
Беленькая А. П. 39530  
Беленький Л. И. 39650  
Белецкая И. П. 39723  
Белононь Л. Н. 40136  
Белянов А. А. 40128  
Белянов В. М. 39595, 39596  
Бенбасат Н. 41665  
Бенин Г. С. 41210, 41211  
Бергман А. Г. 38925—38927, 38947, 38949,  
Березин Г. И. 39078  
Беренштейн А. Ф. 41245  
Беридзе Г. И. 38523  
Беринг В. П. 39110 Д  
Беснов С. Д. 38549  
Беспровозанный М. А. 39531  
Бехер Р. М. 40083  
Беэр А. А. 39531  
Виберман Л. М. 38594  
Вибинов Н. Н. 40288  
Виктимирова Л. Г. 39721  
Вилимович Г. Н. 39333  
Висиналова Н. А. 39113  
Влизнаков Г. 38794  
Влюменфельд Л. А. 38663  
Вобкова Н. М. 40440  
Вобович Я. С. 38639  
Вогданова О. К. 38999  
Вогословский Б. М. 40658  
Бойко В. Ф. 38947  
Бојановић Ј. 39659  
Боний Г. Б. 39131  
Бонмельдер М. Я. 39192  
Боков А. Н. 40136  
Бонаугури Э. 41021  
Бондарев В. П. 39251  
Бондаренко Б. И. 41046 К  
Бордун Н. Ф. 41252  
Борисов В. М. 40206  
Борисов П. П. 39564, 39574  
Борисов С. Н. 39701, 39705  
Борисюк Ю. Г. 41141  
Бориц А. М. 40418  
Боровский И. Б. 38734  
Бостоганавили В. С. 40692  
Бошковић Т. 40028  
Брайер Ю. 39783  
Брежнев Б. Г. 39461  
Бреслер С. Е. 39118  
Бродский В. Б. 39915  
Бройде Е. З. 39165  
Брон В. А. 40380  
Броунштейн Б. И. 38849  
Брун Б. И. 38901  
Брусиловский С. А. 41285  
Брятов Л. В. 38936  
Бугаев А. Л. 39278  
Будников П. П. 40464  
Буйко Г. Н. 41718  
Булавин И. А. 40404  
Бундель Ю. Г. 39723  
Бурджанадзе В. Ф. 41304 К  
Бурханов Г. С. 38906  
Бусол Ф. И. 39194 Д  
Бутузов В. П. 38936  
Бутюгин В. К. 39731  
Бухарева Е. М. 40139  
Бушев И. 40350  
Бэссё С. 40241 П
- ### В
- Вада 40197  
Вада 42065  
Вайваде А. 40201  
Вайнштейн Ф. М. 38996  
Вамамацу Х. 40717 П  
Валушко Г. Г. 41290  
Ванаг Г. Я. 39627  
Ван Куй 39365  
Ван Чжи-сян 39380  
Ван Ши-чжун 40676  
Вартанян А. Л. 42154  
Вартбаронов О. Р. 38925  
Варфоломеева А. Г. 40136  
Варшавский В. Л. 40250  
Василева Л. 38559  
Васильев А. А. 40512  
Васильков С. Г. 40491  
Василии К. 41785  
Васина Т. В. 39561  
Вата А. 40557 П  
Ватанабе 41321  
Вати 38686  
Величина Т. С. 38890  
Веприк Я. М. 40870 Д  
Верещанова М. И. 38548  
Вечер А. С. 38568  
Векилова Ф. И. 39269  
Вигдорич В. Н. 38902  
Вильямс Х. 39287 К  
Виноградов А. П. 39203  
Виноградов В. И. 39232  
Виноградов В. Л. 39703  
Виноградова Л. В. 40375  
Виноградова С. В. 39595, 39596  
Винокурова Г. М. 39718  
Виробяц Р. А. 41730  
Владимиров Л. П. 38861  
Владимирова М. Н. 39390  
Войткевич С. А. 38879  
Воларович М. П. 40901  
Волкова З. В. 39128  
Волкова Л. М. 39708  
Волкова О. И. 41338  
Волкова Т. П. 41898  
Волштейн Л. М. 39168  
Вольперт Г. Р. 42059  
Вольпин М. Е. 39522  
Воронцов Н. 39640  
Воронков М. Г. 39701, 39705—39707



Воронов А. В. 38864  
Воскобойникова М. Г.  
41352  
Воюцкий С. С. 42137  
Вушков П. 40453

Г

Габович Р. Д. 40054  
Гайсинский В. Л. 40429  
Гамидов Р. С. 39250  
Ганиев Х. В. 40296  
Гао чунь 41560  
Гарманова Е. Н. 41126  
Гастинг Н. Л. 38759  
Гельд П. В. 38916  
Гельман А. Д. 39177,  
39178  
Гельфанд Я. Е. 40475  
Геодакян В. А. 38735  
Герасименко А. А.  
41216  
Герасимов М. 41665  
Герасимова А. М. 41214  
Геджин Л. С. 40291  
Гинсбург Я. И. 40924  
Гиршов Л. А. 40475  
Глаголева А. А. 38529,  
38553  
Гладышевский Е. И.  
38689  
Глазман Ю. М. 39113  
Глазов В. М. 38902  
Глушкова В. П. 39693,  
39700  
Глушкова М. А. 39150  
Головин П. В. 41216  
Голуб А. М. 39156  
Голубев В. 41323  
Голышко-Вольфсон С. Л.  
40470  
Гольдфарб Я. Л. 39650  
Горбачев В. М. 39463  
Гордон Б. В. 39405  
Горелик Б. М. 41738  
Горст А. Г. 40885 К  
Горшкова Т. И. 39285  
Горяинова Е. Ф. 40136  
Гостева О. К. 39610  
Гото К. 41239  
Граненова В. П. 40131  
Граф Э. К. 39992  
Гребенщиков И. В.  
40423  
Григорьянц А. Г. 41765  
Гринберг Б. Г. 39973  
Грицюк И. Г. 38531  
Гричевская Р. И. 40408  
Гришин Н. А. 42137  
Гришина Е. М. 41298  
Гришун И. К. 40061  
Громов В. С. 41841  
Гроссберг Е. Ш. 40129,  
40130  
Гроскауфманис А. 38745  
Грошев Л. В. 38584  
Груздев В. А. 41794 К  
Грюнер В. С. 41352  
Грязнов В. П. 41256  
Гудимов М. М. 42137  
Гулиаде М. П. 38566  
Гуль В. Е. 42131  
Гундер О. А. 40998

Гурвич М. М. 41040  
Гурвич С. М. 39937  
Гуревич М. А. 38909  
Гуревич М. И. 41745  
Гусев К. Ф. 40901  
Гусейнов М. М. 40535  
Гухман А. А. 39850  
Гухман Б. С. 39928

Д

Давыдов С. Д. 38564  
Далев Д. 39592, 39625  
Далин М. А. 40973  
Данилова В. И. 40136  
Данчев Д. 39592, 39625  
Даутова Л. И. 38910  
Дворочкин А. Р. 40470  
Дедков Д. Л. 41254  
Денабрун Л. Л. 38954  
Делиморский Ю. К.  
38870  
Демидов А. М. 38584  
Демский А. 41323  
Денисенко Я. И. 41139  
Денисов Е. Т. 38968  
Денисова С. И. 39768  
Дергунов Е. П. 39195 Д  
Джалилзаде Т. А. 41040  
Джафарли Р. М. 41282  
Джусти Д. 41021  
Димитров Хр. 38521  
Добромыслова А. 41736  
Добронравов Н. Ф.  
41214  
Довженко Ф. П. 38898  
Догадкин Б. 41736  
Долгов Б. Н. 39701,  
39705  
Долгошлюк Б. А. 42170  
Доминиковский 39268  
Дорофеев В. В. 38677  
Дрозд Н. П. 40409  
Друцкая Л. В. 39395  
Дубрава Л. Т. 39262  
Дубровицкая Т. Н.  
39936  
Дубровский И. Я.  
41739  
Дымкин А. М. 39246  
Дытнерский Ю. П.  
39842  
Дэй Цянь-хуань 39792  
Дятлова О. Н. 41401

Е

Евдокимчик Х. И.  
40147  
Евстигнева Р. П. 39783  
Егоров А. С. 38531  
Егоров Ю. Я. 40151 Д  
Езерский А. 41551  
Елшин Н. Н. 41716  
Емельянов И. 40355  
Еременко В. Н. 39075  
Ермакова А. И. 41271  
Ерофеева О. Б. 39844  
Ершов В. А. 40205  
Ершов В. В. 39666,  
39067  
Есафов В. И. 39573  
Есин О. А. 38770, 39067  
Ефимов А. И. 39145

Ефремов В. П. 39848  
Ефремова Л. Н. 40679  
Епатко Ю. М. 38801  
Эбдуррахимов Э. 38540

Ж

Жбанков Р. Г. 42179  
Железняк И. 41551  
Желтикова Н. С. 41250  
Желудев И. С. 38809  
Жестков Д. К. 41038  
Жданов А. А. 42142  
Жданов А. К. 39382  
Жигалин Т. М. 41248  
Жигач К. Ф. 41860  
Жидков В. А. 38804  
Жирова В. В. 39244  
Жуков В. В. 39461  
Жунина Л. А. 40334  
Журавлева В. П. 41274  
Жуrowsкий Ю. А. 38523  
Жуховицкий А. А.  
38735, 39101

З

Заворохин Н. Д. 40016 Д  
Завьялов К. Д. 39916  
Заглотин Л. С. 41015  
Задорожный И. К. 39203  
Зантов Ф. Н. 38763  
Зайцев В. А. 39100  
Зак Л. И. 41253, 41254  
Закис Г. Ф. 39627  
Залойский А. 39575  
Запелалова Н. П.  
42146  
Зарембо Г. В. 39917  
Заринский В. А. 39346  
Заславский А. С. 41298  
Затеева В. В. 39346  
Зевин В. Я. 38730  
Зимин В. Н. 39936  
Зимкин Е. А. 40855  
Зицман М. Я. 41314  
Зубов П. И. 42134  
Зульфугаров З. Г.  
41045 К, 41282  
Зыков С. И. 39244  
Зязев В. Л. 38770

И

Ибрагимбекова И. Ф.  
39873  
Ивакири М. 39543  
Ивакура 42167  
Иванов Н. 39625  
Иванова-Чумакова  
Л. В. 42102  
Иванума 41239  
Ивасэ 39126  
Ивата 40199  
Игата А. 40282  
Ида 40911  
Идельс С. Л. 39158  
Идзуми М. 40589 П  
Иевиньш А. 40201  
Иевлева З. В. 38862  
Иисима М. 40727 П  
Икагами 39399, 39400  
Икада 38632  
Икада 39371

Икада 39449  
Икада 39589  
Икада 39604  
Икада 42156  
Икада К. 40765 П  
Икада Я. 40564 П  
Икамура 42156  
Илларионов И. К. 39272  
Ильин Б. И. 40996  
Ильясов И. И. 38927  
Имаидзуми 39499  
Имото 41524  
Имото 42117  
Имото 42162  
Имото Е. 39612  
Инаба С. 40597 П  
Инаба Я. 40195 П  
Ино 40650  
Иноуэ 41729  
Иноуэ 42159  
Инукаи К. 39602,  
39725, 39726  
Ионеску П. Д. 40374  
Иофа З. А. 39060  
Иоффе В. Б. 41015  
Ириэ 39009  
Ириэ 39284  
Иробэ К. 40241 П  
Исагулянц Г. В. 38999  
Исибаси 40209  
Исигуро 38941  
Исигуро 40298  
Исидатэ М. 40707 П  
Исидзани К. 41634 П  
Исидзука 42163  
Исидзука Х. 40245 П  
Исинава 40669  
Исинава 41787  
Исинава Х. 40718 П,  
40719 П  
Исиркян А. А. 39079  
Исисана 38670  
Исихара М. 41756 П  
Исихара Т. 40229 П  
Исицука Х. 39898 П  
Исмаилов Г. С. 38523  
Исоя 40524  
Исупов В. А. 38782  
Итикава К. 40595 П  
Итикава Т. 42092 П  
Ито 38963  
Ито 39354  
Ито 39410  
Ито 39672,  
Ито 41895, 42155  
Ито Т. 40528 П  
Ито Х. 40571 П

П

Иода 40650  
Иокота Н. 39009  
Ионюма 41682  
Ионедзава 41886  
Иосибаями Х. 40195 П  
Иосида 39673  
Иосида С. 41634 П  
Иосидзани О. 42171  
Иосимура 39616  
Иосино 40007  
Иосинока 41772, 42106

К

Кабанован В. 39550  
Кабачий А. К. 41828  
Кавабэ М. 40232  
Кавамура 39009  
Кавамура 42065  
Кавасаки М. 40317 П  
Кавасакия Ц. 42089 П  
Кавасима 40346  
Кавахара 39618  
Кавахара 42098  
Кадзи 41747  
Кадзи А. 40594 П  
Казанский Б. А. 39530,  
39558, 39561  
Казаринова М. И. 39463  
Казарян Л. З. 39554,  
39555  
Кайшев К. 40950  
Кайшев Р. 39050  
Какабадзе В. М. 40253  
Какабадзе И. Л. 40253  
Какита 39364  
Калантарова М. С. 42133  
Калинин С. К. 39337  
Калитевский Н. П.  
39359  
Калмансон А. Э. 38643  
Калнина Н. А. 40487  
Калугина Г. И. 41278  
Калунянц К. А. 41255  
Камада 42129  
Камбара 39315  
Камбаян П. 40244 П  
Камбэ Х. 42125  
Каммори 39399,  
39400  
Каммура С. 40573 П  
Камон И. 40557 П  
Кан 39009  
Канао С. 40601 П  
Канатъев Б. А. 41744  
Кандиларов Б. Д. 38783  
Канонива 39508  
Каргин В. А. 42118,  
42128  
Карино 41920  
Карн В. Я. 38763  
Карнаух М. 39861  
Карпенко Г. Б. 39707  
Карпов А. Б. 38924  
Карпухин Д. 41233  
Касаткина И. Д. 40854  
Касуя 38775  
Катаока Н. 39779  
Катарьян Т. Г. 38538  
Като 38972  
Като 39030  
Кафаров В. В. 39844,  
39868  
Кац Б. А. 41156  
Кацуура 41858  
Качкурова И. Я. 39322  
Кашкай М. А. 39270  
Кашлинская С. Э. 39384  
Каятенко Л. А. 39711  
Каяма 39284  
Кевеш П. Д. 40488  
Келер Э. К. 40410  
Кертес-Мурешан М.  
39117

# Авторский указатель

- В. 39550  
К. 41823  
40232  
9009  
065  
40317 П  
Ц. 42080 П  
0346  
9618  
2098  
0594 П  
А. 39530  
61  
М. И. 39463  
З. 39554  
40959  
39050  
М. 40253  
Л. 40253  
34  
М. С. 42133  
К. 39327  
И. Н. И.  
А. Э. 39640  
А. 40487  
И. 41276  
А. 41255  
29  
315  
И. 40244 П  
1225  
39399,  
40573 П  
40557 П  
0601 П  
А. 41744  
Б. Д. 39780  
9508  
А. 42114  
20  
38763  
39861  
Б. 39780  
З. 39824  
41233  
И. Д. 40854  
39779  
Г. 39530  
В. 39844  
156  
58  
И. Я. 39522  
А. 39270  
С. Э. 39380  
А. 39711  
Д. 40488  
40410  
пан И
- Кикута М. 39398,  
39400  
Кикута И. 40573 П  
Кикута М. 42594 П  
Кимциук Ю. 42080 П  
Ким Сан-тх Э 40682  
Кимура 39398  
Кимура 40921  
Киносита Е. 41491  
Киприанов Г. И. 39583  
Кирсанов А. В. 39719  
Кирштейн Н. И.  
41741  
Киселев А. В. 39078,  
39079  
Киселева Т. М. 39715  
Киселева Ю. Ф. 41294  
Киси 40294  
Киси 40411  
Кисмото 41595  
Китагава 40308  
Китагава 40862  
Китайгородский А. И.  
42113  
Китайгородский И. И.  
38990  
Китахара 39415  
Китара 39016  
Клейнер А. М. 40122  
Клячко В. А. 40048  
Князьянц И. Л. 39517  
Кобатаке 39031  
Кобаяси 41773  
Кобаяси 42129  
Кобаяси С. 41307 П  
Кобаяси Х. 40563 П  
Кобаяси Х. 42091 П  
Коблянский А. Г.  
41283  
Ковалев И. Ф. 38635  
Коваленок З. П. 41215  
Когата 39126  
Когановский А. И.  
40084  
Когановский А. М.  
40083  
Кодама Т. 42083  
Кодзавэ А. 39066  
Кодзатани 38941  
Кодзима М. 41496  
Кодэра 42138  
Косенко Е. М. 41278,  
41279  
Ковинский Н. Ф. 40379  
Ковитин Д. А. 38525  
Ковлов В. В. 39724  
Ковлов П. В. 40418  
Ковловская Е. И. 40410  
Козловский М. И. 38891  
Козырева Г. В. 40679  
Колесников Д. Г. 39766  
Коломиец Б. Т. 39933  
Колчин О. П. 39133  
Кольченко Л. Э. 40131  
Кольцов В. С. 40856  
Комани 41491  
Комари 42161  
Кондо 40650  
Кондо С. 40195 П  
Коновалов С. А. 41249  
Конюкотина А. Г. 40683  
Константинов И. 40508  
Константинов П. А.  
39736  
Конусов В. Ф. 38795  
Копылев Б. А. 40250  
Коржинский Д. С.  
39248  
Коровин С. С. 38938  
Корольков Г. А. 38902  
Корольков И. И. 41126  
Короткова А. А. 41711  
Корсунский М. И. 38595  
Коршак В. В. 39595,  
39596  
Косима К. 40264 П  
Коситани 40525  
Кост А. Н. 39666, 39667  
Костромитин Л. А. 39465  
Костюков А. А. 38924  
Косырева З. С. 40464  
Кот Ю. Д. 41230  
Котляр Б. И. 38744  
Котович В. А. 38695  
Котон М. М. 39715,  
42146  
Кофман А. Н. 38887  
Коцан Б. 39833  
Кочетков Н. К. 39565  
Кочешков К. А. 39693,  
39700  
Кочкин Д. А. 39703  
Кояма К. 40194 П  
Кралина А. А. 39011 Д  
Крапивин Л. Е. 39330  
Красотин К. А. 40375  
Краюхина Н. Н. 40083  
Крейтор Л. А. 41352  
Крестовников А. Н.  
38854, 38855  
Кривоглаз М. А. 38885  
Крипский А. М. 39329  
Критякевич П. И. 38689  
Крипталик Л. И. 39059  
Кроленко В. 41261  
Круковский В. К. 40912  
Крупаткин И. Л. 38948  
Крюков Ю. Б. 39731  
Крылов В. Н. 40205  
Кубо 39009  
Кудо 41855  
Кудряцев Г. И. 41769  
Кузнецов В. Д. 38565  
Кузнецова Г. П. 38938  
Кузнецова О. М. 39383  
Кузьменко И. 40357  
Кузьминных И. Н. 38843  
Кулешов И. М. 39090  
Кулешов П. Я. 39845  
Кульба Ф. Я. 39163  
Кульчинский Г. Ц.  
41253  
Кумада 40891  
Кунисаки 38797  
Курibaси 42123  
Курихара 39153  
Курияма 41823  
Курочкина А. Г. 40136  
Курсанов Д. Н. 39522  
Куртев Б. 38521  
Курчатова М. С. 40213  
Кураков М. М. 39076  
Кусама 39312  
Кусида 41530  
Кусима 38799  
Кусов А. Б. 42126  
Кухаренко Т. А. 40902  
Кухтенкова Т. И. 41724  
Куцев В. С. 38866  
Куценко Л. М. 39583  
Кучеренко М. Г. 39267  
Кушелев В. В. 41592  
Куяма 40532  
Кыль А. Т. 40928  
Л  
Лавров Н. В. 40933,  
40944 К  
Лазько Е. М. 39247  
Ламаканис Н. 40285  
Ланде П. А. 40380  
Лапинская Е. М. 38554—  
38556  
Латаш М. Я. 40490  
Лактин А. Л. 41650  
Лебедев А. П. 39234  
Лебедева З. К. 41140  
Левин С. Н. 40458  
Левина Р. С. 40406  
Левш И. П. 39844  
Лельчук Ш. Л. 41687  
Леонюс Ю. С. 38753  
Лепер Д. П. 38599  
Лешня Л. 38745  
Лешлявы М. 39559,  
39575  
Лернер В. С. 39929  
Лесняк В. Ф. 39245  
Либберман А. Л. 39561  
Либберов Л. Г. 39731  
Либрович В. Л. 39268  
Лившиц В. Я. 41125  
Лившиц Д. М. 39394  
Линь Цай 41048 Д  
Линь Юн-цаа 41240  
Липовская К. С. 40996  
Лисицын А. Е. 39223  
Лисняк С. С. 40214  
Лиснер А. 38532  
Литвиненко А. У. 39267  
Лифшиц Я. Г. 39987  
Ли Чжи-нун 38526  
Логинов В. М. 39936  
Лосев Б. И. 40210  
Ло Ци-чжао 39378  
Лунаш Ф. 40868  
Лукина М. Ю. 39558  
Луцкий А. Е. 38677  
Лу Яо-тан 39792  
Лыгина И. А. 39078  
Лыков А. В. 40865  
Львовский М. Я. 39951  
Льжос А. 40989  
Любимов И. В. 39086,  
39872  
Любимова С. Л. 40902  
Любошиц Н. Ю. 38879  
Люй Ю-лун 41587  
М  
Мазаниченко Э. А. 39060  
Мазелев Л. Я. 40334  
Майоров В. С. 41288  
Макаров Е. В. 39967  
Макарова Г. В. 41141  
Манев П. В. 41739  
Маки 39602, 39726  
Максима 39009  
Мак-Лейн Д. Х. 40982  
Маков Б. Н. 39461  
Максимов С. П. 39461  
Максимова О. С. 40435  
Малец А. М. 40182  
Малинин Ю. С. 40468  
Малинина А. И. 41860  
Малинко С. В. 39223  
Малиновский М. А.  
38896  
Малкина Х. Э. 41711  
Малов А. Ф. 39461  
Малхасян М. А. 38523  
Малхасян Э. Г. 39210  
Малышев К. И. 40899  
Малышкин К. Н. 41867,  
41869  
Мальгина С. М. 40906  
Мамедалиев Ю. Г.  
40535, 40973  
Мамедкулиева М. М.  
39355  
Манана 38970  
Мао Дун-сянь 40378  
Маравин Л. Н. 41258  
Маргулис Е. В. 40291  
Марзуванов В. Л. 39327  
Маркевич С. В. 38992  
Маркичев И. И. 42059  
Мариман А. Л. 41156  
Марков Б. Ф. 38870  
Маркова Г. С. 42115,  
42118  
Мартьянова О. И. 39187  
Марута 41888  
Марушкин М. Н. 39530  
Мархинин Е. К. 39255  
Маршаков И. К. 40015 Д  
Масамунэ Т. 39665  
Масно 38972  
Масун М. 40584 П  
Масутани 41545  
Маторина Н. Н. 39177  
Матросова Н. С. 39928  
Маттерн И. 41936 П  
Мацубара 41719  
Мацубаяси К. 41795 П  
Мацуда 39599  
Мацуда 41239  
Мацудайра 41746  
Мацуи К. 39599  
Мацукура 38771  
Мацумото 41787  
Мацумото И. 40528 П  
Мацумото М. 40528 П  
Мацумото С. 40575 П  
Мацуока 41919  
Мацусима 39743  
Мацусита 41496  
Мацусита 41752  
Мачинская И. В. 39637  
Мачулис П. 41442  
Мачус Ф. 39710  
Маэгайто 38709  
Медонс Г. В. 39189  
Меликова О. С. 38991  
Мельникова А. Н. 40210  
Меньшикова Г. П. 39768  
Мержанян А. А. 41280,  
41292  
Метрик Б. А. 41739  
Меховщикова Г. Н.  
40000  
Медик М. С. 38912  
Мешин А. Ф. 40471  
Маммадова М. И. 40251  
Мива 41491  
Мигита 41838, 41840  
Мидзунэ А. 39409,  
39410  
Мидзусима 40867  
Мидзусима К. 40243 П  
Миками 40169  
Микельсон А. Э. 41676  
Мини 41540  
Мини Т. 40718 П,  
40719 П  
Микита Д. Д. 41018  
Миллер Ю. Г. 38734  
Милованова Л. В. 41185  
Мима 42159  
Минин М. М. 40971  
Минкевич-Мустафаева  
Н. В. 38527  
Миноура 42117  
Минскер К. С. 38971  
Миньков Д. Б. 40375  
Минемура Ю. 40236 П  
Миронов В. Е. 39163  
Миронов В. Ф. 39704  
Мисина М. 40417  
Мита М. 40766 П  
Митюрёв А. К. 40927  
Миура 41661  
Михайлов И. 41776  
Михайлов М. 39550  
Михайлова Л. А. 39468,  
40679  
Михайлович М. Л.  
39659, 39677  
Мицуи С. 40248 П  
Мицуната М. 40195 П  
Мишуренко А. Г. 38524  
Мищенко К. П. 38573 К  
Мишун Е. М. 41247  
Миядзато 40891  
Миянэ 39205  
Миямото С. 40315 П  
Мияхара 41546  
Могилевский Е. М. 41860  
Молодова К. А. 39197 Д  
Молодовский В. А. 40131  
Момонон 39712  
Монна 40524  
Монна Г. 40531 П  
Мори 39039  
Мори 39673  
Мори 41543  
Мори 41823  
Мори И. 39908 П,  
39909 П  
Моримото 38773  
Морисима Х. 41634 П  
Морозов А. А. 39122  
Морозов И. Р. 41641  
Морозов И. С. 38922  
Морозов Н. В. 41336  
Москаленко Г. Е. 39951  
Москвин А. И. 39177,  
39178  
Мотов Д. Л. 38937,  
38940



Мохнаткин М. П. 38889  
Мукомото К. 42151  
Мукояма 41778  
Муранами 39009  
Мурашко М. Г. 39880  
Мурьгин В. И. 38743  
Мусабеков Ю. С. 38528  
Мусина Т. К. 39320  
Муся 39324  
Мутафчиев Б. 39050  
Мухин И. Е. 40034  
Мухина А. В. 40996  
Мывнинова С. Л. 38523  
Мышкина Н. П. 40083  
Мегуро 40650, 41657  
Мясников К. А. 40429

Н

Набиванец Б. И. 39196 Д  
Набиев М. Н. 39137  
Наган 39344  
Наган Е. 42123  
Наган Т. 41616 П  
Нагано 41533  
Нагано И. 41756 П  
Нагао 42147  
Нагасава 40672  
Нагасака 41669  
Нагасаэ 40209  
Нагаяма 39947  
Назаров И. Н. 39554, 39555  
Найденов В. А. 38584  
Найдич Ю. В. 39075  
Найдус Г. Г. 40413  
Нейто 40466  
Найто Т. 40623 П  
Накагава 39374  
Накагава Н. 39905 П  
Накадзима И. 41760 П  
Накадзима К. 40645 П  
Накакуни 39644  
Накамура 39497  
Накамура 40867  
Накамура Д. 42085 Д  
Накамута 42105  
Накано 41838  
Накао 39153  
Накацути А. 39695  
Накаяма Э. 40248 П  
Наков Л. 41962, 41992  
Наковник Н. И. 39252  
Наметкин Н. С. 39710  
Наокава 42129  
Нарусэ 40417  
Наумова А. Ф. 39090  
Нацлишвили Д. Т. 41273  
Неволин Ф. В. 41193 К  
Невская А. И. 40057  
Нейман М. Б. 38999  
Неймари И. Е. 41727  
Нейштадт М. М. 41000  
Некасов А. С. 40968  
Ненов Д. 39050  
Непочатых А. П. 40132  
Несмеянов А. Н. 39723  
Нетерман В. А. 39703  
Нефедов О. М. 39579  
Нива Т. 40573 П  
Нигмалхондаева М. С. 39061

Никитин Ю. П. 39067  
Никитина С. А. 39130 Д  
Николаев Г. И. 38901  
Николаева В. Г. 41047 К  
Никоноров К. Р. 39718  
Никulichев А. А. 39461  
Никольская Г. Н. 39574  
Нилов В. И. 41290  
Нилова Ю. И. 42126  
Ниси 40167  
Нисимура Х. 40243 П  
Нисиока А. 42095  
Нитта 39105  
Нифантьев Э. Е. 39565  
Новиков А. Н. 40381  
Новиков Г. И. 39361  
Новиков И. И. 38910  
Новиков Н. Е. 41915  
Нода С. 40765 П  
Номото С. 39033  
Норкина С. П. 40683  
Носима С. 40194 П  
Нуманов И. У. 40976  
Нусинов М. Д. 41724  
Номото 39258

О

Оана 39258  
Обиняков Б. А. 38586  
Облов В. 41551  
Обухов В. П. 40419  
Обухова М. П. 39279  
Овакимян Г. Б. 39531  
Овечкин В. В. 38583  
Овчинникова Е. А. 40679  
Овчинникова И. Т. 41294  
Огава 39105  
Огава 39743  
Огава 41789  
Оганесян А. Г. 42154  
Огата М. 40317 П  
Огибин Ю. Н. 39578  
Ода 39716  
Одзани 40977  
Одзаса 42104  
Одинцов П. Н. 41841  
Ойва М. 38952  
Оиси 38709  
Оиси 40282  
Оиси 42149  
Она 39403  
Она Э. 40564 П  
Окавара 39612  
Онада 40266  
Онада 40267  
Онада 42104  
Онамото 39080  
Онамото 39947  
Они 41270  
Окороков С. Д. 40463, 40470  
Окуда 40108  
Окуно 39039  
Окуно 41661  
Окура Г. 39273  
Окусоно Т. 42094 П  
Ольшанская Э. 40350  
Ома К. 39889 П  
Омори 39312  
Ониски К. 40573 П  
Оно 41814  
Оно Я. 41795 П

Ориока 41748  
Ормонт Б. Ф. 38866, 38909  
Осипов Л. 40201  
Остапенко В. 40009  
Осуги Т. 41606 П, 41795 П  
Осэ 39616  
Ота М. 39688, 40637 П  
Офудзи 39995  
Охаси 41895  
Охотин М. В. 40406  
Оцука Х. 40765 П  
Оя 41768  
Ояма 42098  
Ояма И. 30530 П

П

Павинский П. П. 38747  
Павлинова А. В. 39160, 39165  
Павлов 39281  
Павлов В. А. 40963  
Павлов В. П. 41724  
Павлюченко М. М. 38993  
Палатник Л. С. 38894  
Пальцевич З. А. 41727  
Панасков В. Д. 39198 Д  
Панин Б. В. 39461  
Папко С. И. 38962  
Папков С. П. 42135  
Парташников, М. Д. 39468  
Парфенова Т. С. 41282  
Пасынов Р. Е. 38783  
Пауш П. Г. 40435  
Пемов Н. А. 41302  
Пенев Г. 39834  
Пенков Н. 41946  
Перепелица А. Л. 40925  
Перминова Д. 38899  
Перова А. П. 38939  
Песакович Л. В. 39100  
Песин В. Г. 39687  
Пескина Ф. С. 40463  
Петков А. В. 41251  
Петрийчук Д. И. 39172  
Петров А. А. 39076  
Петров А. Д. 39579, 39704  
Петров К. Д. 39610  
Петрова М. Ф. 39768  
Петросян В. П. 40415  
Петросян Г. С. 41722, 41723  
Петрушевский М. С. 38916  
Петушкова А. Т. 39640  
Пивоваров В. М. 38639  
Писаренко А. П. 41650  
Пителина Н. П. 40139  
Пиша Т. А. 39683  
Плаксин И. Н. 40208  
Плотников Н. 40049  
Плющев В. Е. 38938  
Погосов А. Г. 41282  
Позин А. А. 41724  
Позин М. Е. 40250  
Полевой Л. А. 41248  
Полиновская А. И. 40421  
Полляк В. В. 40408

Полонская Ф. М. 40865  
Полубояринов Д. Н. 40353  
Поляк М. А. 41744, 41745  
Поляков В. Д. 40150 К  
Поляков П. В. 39917  
Пономарев В. В. 38827  
Попов В. А. 40486  
Попов Е. И. 38999  
Попов И. В. 38558  
Попов К. С. 41286  
Попов Н. А. 40489, 40500  
Портной К. И. 38918  
Потапенко Я. И. 38524  
Потапов В. П. 39992  
Прекажский П. 39677  
Преображенский Н. А. 39783  
Прибельский М. И. 41727  
Простосердов Н. Н. 41275  
Проценко А. Е. 39165  
Прошкин А. 40993  
Прянишников В. П. 40426  
Птицына Н. В. 40968  
Птушинский Ю. Г. 39462  
Путанов П. 39047  
Пухов А. П. 41711  
Пухова В. И. 39610  
Пушкин П. С. 41732  
Пушкина Э. Н. 39222  
Пхалагова Д. М. 39277  
Пер Ф. Л. 39282  
Пянков Н. Н. 39992

Р

Равдель А. А. 38573 К  
Разумов Н. В. 41038  
Разумовский А. Н. 39359  
Разумовский В. В. 39617  
Разумовский Г. С. 38550  
Распопова Л. П. 41709  
Ратинов В. Б. 40460  
Ратнер А. В. 41738  
Рафиков С. Р. 42130  
Ребане Т. К. 38680  
Региндер П. А. 42102  
Регирер Е. И. 42133  
Редан В. 39038  
Рейх В. Н. 42170  
Реутов О. А. 39723  
Рнечицкая Г. В. 41256  
Ривкин Г. М. 40476  
Ристић С. 39038  
Ро 40283  
Роберова И. Б. 39341  
Ровинская Т. М. 40084  
Родонов С. П. 39242  
Родопуло К. А. 41291  
Рожков И. В. 38974  
Рожкова М. М. 39564  
Розенталь Ф. А. 40856  
Розенфельд Л. М. 39859, 39861, 40459, 40492

Ройтер В. А. 38996  
Ройтман Л. М. 39922  
Романов Н. Т. 41600 К  
Романова Т. Е. 38523  
Ронжина Н. М. 39336  
Россетти Д. 41021  
Рублева В. В. 38926  
Руданов Г. А. 38538  
Руданов К. С. 40348  
Руди В. П. 39122  
Руднев Н. 41261  
Рудченко А. В. 40136  
Румянцев Н. А. 38595  
Русская Е. А. 41282  
Русских А. А. 40133  
Русских В. А. 40135  
Рутман Д. С. 40375  
Рыспаев С. Р. 41161  
Рысь И. Г. 39158  
Рычнина Е. Ф. 39617  
Ряузов А. Н. 41794 К

С

Саакян А. Е. 41740  
Савватеева Т. Н. 39262  
Савицкий Е. М. 38906  
Савченков А. Ф. 39833  
Сагалович Л. И. 40001  
Садзи 40482  
Садзи 41777  
Садикова Н. В. 39732  
Саенно Н. Ф. 41288  
Сайто 39009  
Сайто 41900  
Саката Р. 40726 П  
Сакка 40424  
Сакнынь А. В. 40123  
Сакурада 41770  
Сакурада 42110, 42111, 42171  
Сакураи 40200  
Сакураи 41023  
Сакураи Х. 40531 П  
Салтыков А. В. 41743  
Сальникова Л. Г. 39558  
Самимото Р. 40594 П  
Самойлов В. П. 39176  
Самойлов Ю. Ф. 39187  
Самсонов Г. В. 38918  
Самурова С. И. 40679  
Сано 40650  
Сано К. 40727 П  
Сапожкова Л. 41736  
Саруватари Т. 40589 П  
Саруно Р. 41307 П  
Саруханова Н. А. 40963  
Саруя 41482  
Сасаки 39066  
Сасаки 41010  
Сасаки 42161  
Сасаки Ц. 40315 П  
Сато 39600  
Сато 39612  
Сато 39688  
Сато 39985  
Сато 39997  
Сато 40297  
Сатода 39673  
Сахаси К. 40717 П  
Свенцицкая Л. Е. 39682  
Светинская И. А. 40519  
Светозарова О. И. 41047 К

- Се Да-нун 41989  
Седис В. И. 41687  
Семенов М. П. 38520  
Семенов П. А. 41263  
Семенов В. С. 39937  
Семенович В. В. 39280  
Семенович В. К. 38846  
Сено 39716  
Сергиевская С. И. 39682  
Сердюков П. И. 41311  
Серпинский В. В. 38879  
Серпухов Л. Н. 39176  
Се Сю-цзинь 39271  
Сиб 39009  
Сиб 40977  
Сибана 41012  
Сигно 40004, 40007  
Сильвестрова И. М. 38778  
Симакура 39601  
Симаона 42161  
Симидзу 39864  
Симидзу 39864  
Симидзу 40200  
Симидзу 40977  
Симидзу 41895  
Симидзу 39549  
Симидзу К. 40193 П  
Симо 38818  
Симосато Д. 42092 П,  
42094 П  
Синдо 41717  
Синобу 40417  
Синода 41883  
Синсути 42161  
Син Ци-и 39792  
Синянский В. И. 40374  
Сновер К. 40241 П  
Спран К. 41763 П  
Спробладзе А. Л. 41293  
Спро 40911  
Сисигина Т. И. 38582  
Скворцов Ф. З. 39987  
Склярский В. В. 38586  
Снобелина А. И. 40976  
Снобло А. И. 40975  
Скриган А. И. 42179  
Скуликидис Ф. 40285  
Сланцева Л. А. 39172  
Слудная М. М. 39168  
Смирнов А. А. 38888  
Смирнов В. М. 40998  
Смирнов Н. И. 39086,  
39872  
Смирнова А. П. 41250  
Смирнова В. Г. 40134  
Смирнова И. А. 40460  
Смолин П. П. 39265  
Сморигаите Н. 38576 К  
Снеговская Л. В. 41285  
Сноблев Р. Н. 39235  
Сноблевский Ч. А. 41129  
Собуз 41785  
Собуз 41830  
Соголова Т. И. 42128  
Сойфер В. Н. 39279  
Соколик А. С. 41017  
Соколов А. С. 40426  
Соколов Н. Н. 41913  
Солнышкин В. Н. 39116  
Соловьев Г. П. 40507  
Соловьев Ю. Н. 38561 К  
Солодарь Л. С. 40679  
Соломин Н. В. 40377  
Соломон Л. Е. 40374  
Сонгина О. А. 39320  
Сонз 42111  
Сорокин М. Ф. 41649  
Сорокин Н. С. 38567  
Сосновцева О. А. 39390  
Сошественская Е. М. 39189  
Спиваковский В. Б. 39154  
Сребров Б. 41985  
Стабровская П. А. 40408  
Старик И. Е. 38841,  
38991  
Степанов Е. П. 38586  
Степанова В. Б. 41737  
Степанова Н. Д. 39731  
Стерджис Б. М. 41018  
Стерлигов О. Д. 39530  
Стефанович Б. 39659,  
39677  
Стражеско Д. Н. 39113  
Стрелков С. С. 40899  
Стрелков А. А. 42143  
Стручков Ю. Т. 38682  
Стукановская Н. С. 38996  
Ступень Л. В. 38971  
Суги 39864, 40200  
Сугимото С. 39908 П,  
39909 П  
Сугита 38843  
Сугиура 39205  
Судзуки 38771  
Судзуки 39226  
Судзуки 39273  
Судзуки 39338  
Судзуки 39644  
Судзуки 39712  
Судзуки 39786  
Судзуки 41544  
Судзуки 41855  
Судзуки 41895, 42155  
Судзуки С. 40584 П  
Судзуки Т. 40726 П  
Сулайманкулов К. 38949  
Сумарокова Н. В. 39133  
Сумарокова Т. Н. 38899  
Сумино 41430  
Сумино С. И. 39667  
Суто 41595  
Сырнева Ю. И. 39682  
Сы Ю-дун 39243  
Сэки Н. 40236 П  
Сэкигути 41726  
Сэкимото 40533  
Сюй Лян-ин 40378  
Сюй Цзя-ми 40670  
Сю Чжи-и 41542  
Сю Чжун 41947  
Ся Фэй 40378
- Тага 39948  
Тайц С. З. 39650  
Такаги Э. 40595 П  
Такаки 41662  
Такарион 40590 П  
Такасима 40204  
Таката Н. 40194 П  
Такатори 39645  
Такахаси 39258  
Такахаси 39789  
Такахаси 40526  
Такахаси 41270  
Такахаси 41785  
Такахаси 42058  
Такахаси 42152  
Такахаси Т. 40775 П  
Такацука 41838  
Танаяма М. 41760 П,  
42094 П  
Танаянаги 42114  
Такубо 41114  
Танада К. 40765 П  
Танэмото Т. 40592 П  
Танэсакки 39096  
Танэтанни 41012  
Тамаров С. 41323  
Тамура С. 40611 П  
Танаба К. 41795 П  
Танака 38799  
Танака 39374  
Танака 42129  
Танака 42148  
Танахав И. В. 39150,  
39192  
Тан Ао-цин 38673,  
42144  
Танда 40911  
Танигути М. 39009  
Таникути Т. 40594 П  
Тань Хао-жань 40378  
Тарама 39009  
Таран П. Н. 40083,  
40084  
Таран В. М. 39291  
Тартаковский Э. М. 38522  
Тарутин П. П. 41314  
Тати 41116  
Татевская Е. П. 40214  
Тевосов С. П. 39873  
Телепнев А. Н. 41913  
Телицын А. А. 38557  
Тенева Р. 40261  
Тертов Б. Ф. 39661,  
39662  
Тибилова Т. А. 41860  
Тиг К. 41516 П  
Тимебулатов М. Г. 39963  
Тинякова Е. И. 42170  
Тирацун А. В. 39987  
Титани 39408  
Тихомирова Г. П. 41271  
Тихомирова Е. С. 39263  
Тоба 38632  
Тоба 39449  
Тога М. 40718 П,  
40719 П  
Тогано Н. 40004  
Тодо 39009  
Тодоров И. А. 38948  
Тодорова М. 39049  
Тойда Т. 40601 П  
Токумото С. 40243 П  
Токухиса Х. 40557 П  
Толмачев В. Н. 39176  
Толмачев Г. М. 38840  
Толмачев Ю. М. 39091  
Томину 41752  
Томимацу 39552  
Томита 39600  
Томода 40864  
Томушкин В. С. 41592  
Топалов К. 41992  
Топоркова А. А. 40359  
Топтыгин Д. Я. 38922  
Топчев А. В. 39710  
Топчий П. А. 41302  
Торпудиния М. К. 38947  
Тоти 41482  
Тояма 41482  
Трофимова В. И. 42126  
Троянов И. А. 40083  
Тугаринов А. И. 39244  
Тулинова В. Б. 38938  
Тулунов В. А. 38951  
Тулский М. С. 41246  
Туманова А. И. 41718  
Туркельтауб Н. М. 39101  
Турмал А. П. 38954  
Туровский С. Д. 39253  
Туршнев И. К. 38552  
Туторский И. 41736  
Тэрада 41546  
Тэраниси 39009  
Тюдэ 40466  
Тюрин С. Т. 41281  
Тютин И. А. 41676  
Тянь Шу-жуй 38838
- У  
Уваров А. М. 41315  
У Вэй-чэн 41590  
У Го-хуэй 39389  
Удовенко В. В. 38920  
Уинурд А. 40982  
Укан 40272  
Укихаси 40405  
Уно 39403  
Уно 42145  
Ураба 39064  
Урубкова Э. И. 40291  
Успенский А. 40861  
У Сы минь 41240  
Утида Н. 39009  
Утиуми И. 40716 П  
Утияма Ю. 40236 П  
Унума 41789, 41790  
Уэда 38805  
Уэда 39725  
Уэнака 42129  
Уэно 39306  
Уэсуги С. 40597 П
- Ф  
Файдыш А. Н. 38765  
Файн Э. Е. 39327  
Фалькович Ю. И. 41294  
Фарафонов М. М. 39346  
Фарберов И. Л. 40912  
Федоров В. С. 41047 К  
Федоров Г. В. 38894  
Федорова О. Н. 39720  
Фейгин А. Л. 41043 К  
Фертман Г. И. 41255,  
41295  
Фефелов А. И. 39465  
Фещенко Н. Г. 39719  
Филалов Ю. Я. 38920  
Фигуровский Н. А. 38561 К  
Филимонов В. А. 40900  
Филимонов В. Н. 38657  
Филонов В. А. 39279  
Финкельштейн М. З. 41860  
Финкельштейн Я. Б. 39279  
Фиолетова А. Ф. 39369  
Фирсов Е. И. 38581  
Фишер П. З. 39061  
Флоренский К. П. 39203  
Фонин А. В. 39517  
Фомина Л. С. 41711  
Фотеев С. П. 41879  
Франк-Каменецкий В. А. 38695, 38798  
Фрейманис Я. Ф. 39627  
Фридлин В. М. 38809  
Фрумкин А. Н. 39060  
Фудзиги 42148  
Фудзиги 41595  
Фудзисава Т. 40618 П  
Фудзисаки И. 40592 П  
Фудзиса 39644, 39645  
Фудзиса С. 40195 П  
Фудзита 38941  
Фудзита 39102  
Фудзита Ф. 39889 П  
Фу Ин-шен 41943  
Функ Н. А. 39129  
Фукуда 39097, 39312  
Фукуи К. 40483  
Фукумура 41588  
Фукуно Д. 41799 П  
Фукухара 41830  
Фунабаси Х. 40623 П  
Фунада 39105  
Фунахаси 40527  
Фурман Р. В. 40457  
Фурукава Х. 41307 П  
Фусида 40301
- Х  
Хавкин Л. М. 40457  
Хадеев В. А. 39382  
Хадзама Т. 40229 П  
Хажинская Г. Н. 40208  
Халецкий А. М. 39687  
Халилова В. Х. 39382  
Халилова Т. А. 39270  
Хамата Н. 41430  
Хамата Р. 40321 П  
Хамата Э. 42091 П  
Хамадзакки Ф. 41754 П  
Хамано 38709  
Хара 39354  
Харада 38694  
Харада 40484, 40495  
Хараног А. Е. 39188,  
40252  
Харламов И. П. 40000  
Харукава Т. 40718 П,  
40719 П  
Харьков И. И. 41157



- Хатамори К. 39889 П  
Хатано Т. 39549, 40193 П  
Хаякава М. 39258  
Хаяси А. 41116  
Хаясе 38694  
Хейфец Е. М. 40996  
Хелленурме П. А. 38762  
Хенох М. А. 38547, 38551  
Хигасида 41792  
Хигути Т. 40317 П  
Хираи 41838  
Хирамацу 41922  
Хирано 41725  
Хирао 40826  
Хираока 41793  
Хирацуна К. 42037 П  
Хираяма С. 40530 П  
Хитонатаи Т. 40645 П  
Хияма 39415  
Хлапова А. Н. 38705  
Ходзо М. 41606 П  
Хоменко Л. О. 38804  
Хомма 39665  
Хомутецкий О. К. 38782  
Хонда 39374  
Хори М. 39948  
Хорие 39408  
Хосака М. 40445 П  
Хосино 39354  
Хосоно 42110  
Хосоя 39364  
Храповицкий Ю. С. 38822  
Хуан Чжен-сюн 41212  
Хун Син 41991  
Хэ Чжун-нань 39366  
Хэ Юй-тао 40378
- Цао Вэй-ци 41990  
Цветков В. Н. 42097  
Цетлин Б. Л. 42130  
Цзи Юй-фын 39674  
Цзян Бай-фын 41646  
Цзян Ши-фын 40655  
Ци Дэ-яо 39069  
Циклис Д. С. 38822, 38880, 38887  
Цицурин Г. И. 39156  
Цуда 41778  
Цудзи 39080  
Цунада 41661  
Цукамото М. 40590 П, 40726 П  
Цуно М. 40718 П, 40719 П  
Цутя 39039  
Цудуи Я. 40447 П  
Цудуми К. 40611 П  
Цыбук В. С. 41741  
Цянь Цуй-линь 39357
- Ч  
Чебышева Г. М. 41737  
Чепланова И. В. 39720  
Чернавский Д. С. 38599  
Чернецов П. П. 40971  
Чернобай В. Т. 39766  
Черняк М. Г. 40413  
Чертков Б. А. 40138  
Черченко Г. В. 40967  
Черчес Х. А. 41120  
Чжан Цинь-ши 40509  
Чжоу Бо-цзин 39358  
Чжан Шан-ань 42144  
Чинжова К. Н. 41325  
Членов В. А. 41332  
Чорбий М. 39659  
Чувелева Н. П. 39133  
Чуйно А. В. 40500  
Чуйно В. Т. 38829  
Чуйков Б. А. 39462
- Чумаков А. А. 38778  
Чумакова Е. 40350  
Чураев Н. В. 40906  
Чуфаров Г. И. 40214  
Чхенкли А. З. 38979  
Чонь Гуань-хуэй 41645  
Чонь Чжи-чжун 39103  
Чонь Ши-вэй 39012  
Чонь Шу-фын 39674  
Чонь Юн-чжао 39381
- Ш  
Шакиров Ю. И. 39137  
Шаламов Б. С. 39472  
Шалыпина А. Н. 40902  
Шаломникова З. Б. 41216  
Шашинская О. М. 39490  
Шарков В. И. 41126  
Шарп Ф. Р. 40982  
Шаховский Л. Н. 41494  
Шварц А. Г. 41718  
Шварц Я. Д. 38880  
Шейн С. М. 40083  
Шейнина О. Б. 41020  
Шейнкер Ю. Н. 39489  
Шелудко А. 39049  
Шелюбский В. И. 38990  
Шень Гуй-фан 38526  
Шелелев А. И. 38929  
Шерман Л. Е. 38588  
Шибав В. Н. 39565  
Шигорин Д. Н. 38609  
Шимонаев Г. С. 38974  
Шипетина Н. С. 38938  
Широков М. И. 38572  
Ширяева Л. В. 38840  
Шихиев И. А. 39711  
Шихмамедбекова А. З. 40973  
Шияшко А. М. 42179  
Шкарлат Г. М. 38551
- Шмайс И. И. 40965  
Шнайдерман С. Я. 39341  
Шостаковский М. Ф. 39703  
Шрейнер С. А. 42134  
Штепан С. Е. 38737  
Штуковская Л. А. 40022  
Шулькин Г. И. 41867  
Шонь Жэнь-цзин 41983  
Шонь Пин 41987  
Шонь Цзянь-чжун 41693  
Шонь Ши-хао 38838
- Щ  
Щеглова А. П. 38999  
Щелкановцева А. Я. 39383  
Щепкин Г. Я. 39461  
Щербанов А. П. 38734  
Щукарев С. А. 39145
- Э  
Эбихара Ц. 40530 П  
Эванс Е. Б. 40982  
Эвентова М. С. 39564, 39574  
Эгами 39789  
Эгути Т. 41606 П  
Эйдун Ю. Я. 40435, 40461  
Элиазян Л. А. 39291  
Элиамберг Г. М. 38754  
Эльинер И. Е. 40210  
Эмануэль Н. М. 38968  
Эми 40209  
Эндо 40672  
Эндо 40911  
Эпштейн В. Г. 41724, 41744
- Ю  
Юренко В. М. 40291  
Юрин В. А. 38784  
Юруги 41788
- Юрьевская Н. П. 40933  
Юса 39123
- Я  
Яги 39789  
Яги 41430  
Ягнин Д. 41021  
Яковлев В. М. 41732  
Яковлев И. А. 38890  
Яковлева Г. Я. 39222  
Яковлева Т. И. 40340  
Ямагути 39695  
Ямагути 42114  
Ямагути 42147  
Ямагути Т. 42092 П  
Ямада 41270  
Ямада 41642  
Ямадзани 42152  
Ямамото 39256  
Ямамото 40526  
Ямамото 40536  
Ямамото 41888  
Ямамото 42104  
Ямамото К. 42093 П  
Яманэ 40297  
Ямаока 42104  
Ямаока С. 41758 П  
Ямасита 39601  
Ямасита К. 40717 П  
Ямаути 39599  
Ямаути 41653  
Яно 41270  
Ян Цзэн-шоу 41647  
Ян Шу-сюнь 40680  
Яотани С. 42090 П  
Яременко Н. Е. 40886 Р  
Ясима 39938  
Ясуда 39786  
Ясуи 39009  
Ясуи 40921  
Ясукути 39064  
Ясунага Х. 42092 П  
Яфарова Р. Л. 40855

- А  
A'Aguin E. L. 41153  
Ababi V. 39233  
Abe Y. 38659  
Abelsnes G. 42175  
Abelson M. 39004  
Abramovici S. 40485  
Achmatowicz O. 39559, 39575  
Acitelli M. A. 39791  
Ackroyd M. 39760  
Acus-Acukas J. 38576 R  
Adam J. 39456  
Adam K. 40587 П  
Adam N. K. 38542  
Adams C. R. 39005  
Adams D. A. W. 40542  
Adams R. 39498  
Adams R. G. 51576  
Adams W. J. 39760  
Adda 41316  
Addison C. C. 38542  
Adler H. 38752  
Aelion E. 41775
- Aenishänslin R. 41996  
Aggarwal J. S. 38652  
Aggerdy B. 39989  
Ahlborg N. K. G. 41930 П  
Ahrlund S. 39166  
Aihara T. 42163  
Alkhodzhaev B. I. 42128  
Aixinger I. 41044 K  
Aihara T. 42163  
Akerman K. 40183  
Akerström A. 38733  
Akhrem I. S. 39522  
Akita T. 42149  
Alander P. 41870  
Albanesi G. 38885  
Albert K. 40394 П  
Alberti C. G. 39606  
Alderweireldt F. 39752  
Aldinger H. 40235 П  
Alexa G. 42068, 42077  
Alexander A. 40095  
Alexander B. H. 39593  
Alexander W. A. 38904  
Alhojarvi J. 41804  
Allmarin I. P. 39333  
Alkanis U. 38758
- Allen E. M. 40395 П  
Allen H. 40127  
Allen P. W. 41713  
Allen R. 39236  
Allmark M. G. 40703  
Almassy G. 39350, 39370, 39372  
Alphen J. 39518  
Amano M. 39364  
Amanuma T. 38799  
Anastasiu S. 41177, 41183  
Anderegg G. 39183  
Anderko K. 38905  
Anders H. 39402, 39961, 40367  
Andersen D. L. 41182  
Anderson A. B. 41118  
Anderson C. B. 41846  
Anderson G. J. 39588  
Anderson J. D. 42180  
Anderson J. L. 40610 П  
Anderson R. B. 39004  
Anderson W. E. 41903  
Andersson B. 41680
- Andersson O. 41923  
Andersson R. 41168  
Ando Y. 39549  
Andreev D. N. 39702  
Andrews P. 42180  
Anet F. A. L. 39598  
Angelescu E. 38944  
Angeletti E. 39620  
Angelillo B. 40039  
Angladette A. 41320  
Angyal S. J. 39796  
Annable W. G. 41058 П, 41059 П  
Antoniani C. 41467  
Araki K. 40483  
Arata Y. 39786  
Arbuckle W. S. 41407  
Arbuzov Y. A. 39683  
Ardizzone M. 40978  
Arend A. G. 41842  
Arends C. B. 38643  
Arganbright R. M. 39501, 39502  
Arm H. 38874  
Armour C. A. 39302
- Armstrong N. 41842  
Arndt H. 39890 П  
Arnold H. K. 41884  
Arnold E. 42079  
Arnold J. H. 40180  
Arnold M. H. M. 41660  
Arnold Z. 39539  
Arthur J. C. 41379  
Artsimovich L. A. 39461  
Asada T. 39348  
Asclik K. 40115, 41957  
Ashby E. C. 39697  
Ashikari N. 42157  
Ashworth P. J. 39568  
Asinger F. 39685  
Aso K. 41239, 41321  
Asselmeyer F. 38741  
Atkeson F. V. 40448 П  
Aubier L. 41993  
Augood D. R. 39572  
Aumüller W. 40708 П, 40715 П  
Auzins P. 38766  
Avanzil M. 39965  
Avenhaus W. 40362

40938  
1732  
8890  
39222  
0340  
02 II  
03 II  
58 II  
17 II  
1647  
80  
0 II  
40886 R  
002 II  
40855  
41842  
0 II  
41884  
79  
40189  
M. 41600  
9  
1379  
A. 39461  
5, 41957  
39697  
1157  
J. 39563  
85  
41321  
18741  
40448 II  
93  
39572  
40708 II  
766  
5  
40362

Averill C. R. 41654  
Avgul N. N. 39078  
Avram M. 39560, 59679  
Awa N. 40289, 40301  
Ayling E. E. 38542  
Asim M. A. 38998  
Asumi T. 41714

B

Babić L. 40503  
Bacher E. 40731 II  
Bachmann D. 39860  
Bacchiocchi E. 39037  
Backselli W. G. C. 41598  
Backlund C. 41848  
Backofen W. 41571  
Baczyńska K. 41819  
Badea L. 39935  
Bader A. R. 39580, 40724 II  
Badger G. M. 39648, 39649  
Baer M. 41604 II  
Baer T. 39594  
Bagchi K. N. 38544  
Bagnulo R. 41408  
Bághai F. J. 41519 II  
Bail J. H. 39932  
Bailar J. C. 39180  
Bailes R. H. 40171  
Bailey D. R. 41515  
Bailey G. C. 39008  
Bailey M. E. 41480  
Bainbridge D. 40020 II  
Baker C. D. 40320 II  
Baker J. M. 41421  
Balashov V. 38725  
Balcar V. 40427  
Baldassini L. 39925  
Baldwin R. A. 39621  
Balenović K. 39813  
Ball W. L. 40111  
Balluffi R. W. 38853  
Baltes J. 41154  
Banaski O. J. 41264  
Bänder A. 40708 II  
Bando K. 39001  
Bandyopadhyay N. N. 41564  
Banerjee D. 39363  
Banerjee J. C. 40371  
Bankowski O. 41202 II  
Bányai É. 39340  
Banyard K. E. 38608  
Baranowska I. 40777  
Barbasch S. 41818  
Barber E. J. 38919  
Barber J. H. 40709 II  
Barbera A. 42000  
Barbu C. R. 41176  
Barbu I. 40942  
Barca L. 39356  
Bardyshev I. I. 41120  
Barger W. R. 41362  
Barkemeyer H. 39735  
Barnard-Smith D. G. 39296  
Barnes E. M. 41309  
Barnett G. F. 40259 II  
Barnwell T. H. 41708  
Baron K. H. 40092

Barraclough D. H. 40074  
Barrans J. 38648  
Barry V. C. 42176  
Barta G. 41267  
Bartel E. T. 39426  
Bartenev G. M. 40403  
Barthel W. F. 39593  
Bartleson J. D. 41086 II  
Bartlett H. W. 41893  
Barton R. A. 41463  
Bashkurov A. N. 39731  
Baskin C. M. 41005  
Baskova Z. A. 39361  
Basu S. 42119  
Basu S. N. 40792  
Batel W. 39878  
Beteman L. C. 41735  
Bates G. R. 41749  
Batterman B. W. 38690  
Battersby A. R. 39781, 39782  
Battino R. 38942  
Battistini C. 38562 K  
Baudin J. 40962  
Bauer F. 40877 II  
Baumann H. 41914  
Bauserman H. M. 41222  
Bavin P. M. G. 39598  
Baxley W. H. 41932 II  
Baxmann F. 40602 II  
Bayer E. 39419  
Bayer O. 42025 II  
Bažant V. 39562  
Beaubien S. J. 41022  
Beauchamp A. J. 41868  
Beaudet C. 39519  
Beazley W. 41809  
Beck E. S. 41667  
Becke-Goehring M. 39143  
Becker K. 41186  
Becker R. 40951 II  
Bedhome 40188  
Beduneau H. 41906  
Beeby R. 41396  
Beech F. W. 41305 K  
Beecham A. 41783  
Beckman G. 40938  
Beerwald A. 41626 II  
Beezley H. V. 40002  
Behrens V. 40030  
Behringer H. 39806, 42086 II  
Beldeck K. 42038, 42053 II  
Belashchenko D. K. 38895, 38903  
Belenky L. I. 39650  
Beletskaya I. P. 39723  
Beley J. 41317  
Belford D. S. 41124  
Bell I. P. 40165  
Bellack É. 40053  
Belleau B. 39773  
Bellemans A. 39028  
Belloni A. 41775  
Belluco M. 41112 II  
Beltrame P. 39510  
Beltran M. M. 41465  
Belugou P. 40907  
Belyakov V. M. 39595, 39596

Bendel H. 40103 II  
Bendy W. R. 40477  
Benedict J. H. 41146  
Benedito Silva R. 40149  
Benenati R. F. 39866  
Benítez F. 40179  
Benk E. 40843, 41260, 41303, 41388  
Benko S. 41916  
Bennett A. R. 40437  
Bennett F. N. B. 41751  
Benson J. M. 39919  
Berezin G. I. 39078  
Bergau G. 40364  
Berge J. 41003  
Berge S. 41399  
Berger A. 39816  
Berger W. 40140  
Bergström J. 41923  
Berlingozzi S. 39529 K  
Berman M. 41349  
Bernadac B. 41234  
Bernard R. 38728  
Bernhard P. 41547  
Bernhardt E. C. 41892  
Bernhauer K. 40731 II  
Berntsson S. 41862  
Bertaut E. F. 38700  
Bertaut F. 38702  
Bertho A. 39654, 39819  
Bessiere P. 41031  
Bethae S. R. 40974  
Bethke G. W. 38636  
Bevan W. J. 40783  
Bezman I. I. 41636 II  
Bhandari S. K. 38672  
Bharucha K. E. 40260  
Bhatia D. S. 41493  
Bhimasenachar J. 38738  
Bhowmik J. N. 40898  
Biberman L. M. 38594  
Bicek E. J. 41053 II  
Bickford W. G. 39821  
Bicking C. A. 39288  
Bidelman W. P. 39201  
Biéchy T. 41326  
Bienert W. 38741  
Bier G. 40616 II, 41553  
Bierman C. R. 41757 II  
Bigg E. K. 38800  
Biggs W. A. 41932 II  
Bigos J. 39977  
Billimovich G. N. 39333  
Billek G. 39733  
Billes F. 38881  
Billica H. R. 40629 II  
Binapfi J. 40622 II  
Binder W. O. 39956  
Bindler J. 41206 II  
Binkowski J. 41130  
Binks R. 39781  
Birch A. J. 39823  
Birkhead M. 39969  
Birkhimer E. R. 39006  
Birnbaum S. M. 39808  
Bischoff H. 41596  
Bishop C. R. 39956  
Bissett O. W. 41389  
Bistline R. G. 41179  
Biswas B. 41899  
Bitskei J. 39292  
Bittner F. 40230 II

Bitzer C. J. 41061 II  
Bjork C. K. 40203  
Björkman E. B. 40449 II  
Black H. 41341  
Blackburn B. O. 41614 II  
Blackwell E. A. 39991  
Bláha A. 39454  
Blair E. H. 40811 II  
Blake G. G. 39310  
Blanchard E. B. 40425, 41602 II  
Blanchfield R. 39436  
Bland D. E. 41878  
Blaser B. 40598 II  
Blažek J. 40696  
Bloom H. 39216  
Bloomsburg H. E. 41096 II  
Blout E. R. 42169  
Blum P. 38700  
Blumenfeld L. A. 38663  
Boadway J. D. 39884 II, 39887 II  
Boberg F. 40638 II  
Bobovich J. S. 38639  
Böckman O. C. 40903  
Bockstahler T. E. 40639 II  
Bocognano R. J. 39900 II  
Bodánszky M. 39818  
Bode H. 39305  
Bode K. H. 41579  
Bodendorf K. 39785  
Boehm O. 40581 II  
Boerdijk A. H. 39467  
Bogart F. L. 41582  
Bogdanow O. S. 39127  
Bogs U. 40705  
Bogusławski L. 41130, 41816  
Bohdanecký M. 38975  
Bohlmann F. 39657  
Böhm A. 40332 II  
Böhm G. 38872  
Böhme H. 40586 II  
Bohren H. 39974  
Böhringer H. 41771  
Böhringer P. 41284  
Boidin J. 42075  
Boisde P. 39632, 39633  
Boisture W. W. 41066 II  
Boller A. 39793  
Bolzani P. 41365  
Bonauguri E. 41021  
Bond G. R. 41064 II  
Bond R. L. 40895  
Bonnano A. D. 41893  
Boon E. F. 39839  
Booth M. A. 40519 II  
Borck A. G. 42022 II  
Borghetty H. C. 42001  
Boříšek R. 41926 K  
Bořnick N. M. 39551  
Bose A. N. 39115  
Bose S. 38978  
Bosschaert R. A. J. 40479  
Botalla G. 41483  
Bottoms R. R. 41927 II  
Bouček J. 41859  
Bouchet R. 38984  
Bouille S. 40047  
Bouillé A. 39146

Bouman N. 38606  
Bourbon R. 39988  
Bourgeot J. 40071  
Bowden R. A. 41438  
Bowen E. J. 38535  
Bowers K. D. 38661  
Bowers R. L. 41090 II  
Braccini L. 40080  
Braccio G. 41479  
Brace N. O. 41610 II  
Brackett F. S. 39470  
Bradley D. E. 39451  
Bradley H. W. 40630 II  
Brady R. F. 40831  
Bragg P. D. 39737  
Brailbanti A. 38701, 38711  
Braid M. D. 39983  
Bramel H. R. 39881  
Brandon R. L. 39597  
Brändström A. 39515  
Brann L. 40771 II  
Brant L. H. 40363  
Bras G. H. P. 39856  
Brasseaux D. J. 41036  
Bräuer M. 42057 II  
Braunholtz J. T. 39663  
Breakiron P. L. 41505  
Breck W. G. 38860  
Bremer R. C. 41242 II  
Brenner J. E. 39746  
Brent J. A. 41520 II  
Breslow D. S. 39815  
Brezet A. P. C. 40990  
Brezhnev B. G. 39461  
Briegleb C. 40644 II  
Brindell G. D. 39501  
Brink R. H. 40493  
Brinkman H. C. 38731  
Brinkmann G. 41626 II  
Brinkmann W. 39890 II  
Brisson de Laroche C. E. M. J. 40158 II  
Britton H. T. S. 38542  
Brockmann H. 39800  
Broder J. D. 38696  
Brodersen K. 38647, 39167  
Brofeldt M. 41268  
Brüll-Keckels H. 39584  
Bronisz H. 41963  
Brooks G. N. 40785  
Brooks J. D. 40897  
Broquist H. P. 41464  
Brotherton R. J. 38625  
Brounshtein B. I. 38849  
Brown A. A. 41815  
Brown J. F. 38651  
Brown P. M. 39681  
Brown R. W. 41715  
Brown W. R. L. 40687  
Brown W. W. 41520 II  
Browne H. J. 40176 II  
Browning D. D. 41636 II  
Bruce W. F. 40712 II  
Bruch J. 39376  
Brudevold F. 41556  
Bruhn H. 41490  
Bruin V. H. 40673  
Bruk B. I. 38901  
Brumberger H. 38825  
Brun R. 39998



Bruni L. 40957  
 Bruniere B. 39966  
 Brunon P. 41337  
 Buc S. R. 40632 II  
 Buch K. M. 39112  
 Buchanan G. L. 39810  
 Buchner W. 40027  
 Buck A. 41802 II  
 Buckles R. E. 39613  
 Budan G. 40233 II  
 Budař F. 40329 II  
 Buddington A. F. 39240  
 Bueche F. 42101  
 Buhse K. H. 39994  
 Bulmovici D. 40896  
 Bulst G. J. 38966  
 Bulewicz E. M. 38980  
 Bullock D. H. 41453  
 Bullock E. 39796, 39797, 39798  
 Bulow C. L. 39964  
 Bundel Y. G. 39723  
 Bunnett J. F. 39511, 39514  
 Bunton C. A. 38966  
 Buonocore M. 41556  
 Buonomini G. 40077  
 Buras E. M. 41941  
 Burbach J. C. 38630  
 Burdese A. 38915  
 Bürger A. 38612  
 Burger A. M. 40818  
 Burghleia G. 42077  
 Burgstahler A. W. 39756  
 Burlage H. M. 40678  
 Burn D. 39759  
 Burnett Motta I. 41355  
 Burova T. S. 41826  
 Burriel-Marti F. 39387  
 Burstlein E. 40908  
 Burton H. 41425  
 Burton M. 39020, 39023  
 Busby L. E. 39901 II  
 Buselli A. J. 41602 II  
 Bush M. T. 39476, 39479  
 Bush T. F. 41755  
 Busnelli A. 42000  
 Butiugin V. K. 39731  
 Butler J. B. 38836  
 Butler J. M. 41101 II  
 Buu-Hoi N. P. 39730  
 Bylo V. 39433

C

Cabell M. J. 38836  
 Cady G. C. 38868  
 Cagniant D. 39638  
 Cagniant P. 39638  
 Calama A. M. 41474  
 Calas R. 39709  
 Calbert H. E. 41429  
 Calin C. 41188  
 Calingaert G. 41085 II  
 Callae V. J. 40067  
 Call F. 39085  
 Cameron W. M. 40029  
 Campbell A. N. 38950  
 Candy M. R. 41426  
 Cantunlari I. 39935  
 Capeller R. 39437  
 Caridis A. A. 41704 II

Carl H. 38546  
 Carl J. 41306 II  
 Carlson J. A. 40137  
 Carlson R. G. 39979  
 Carlson R. L. 39959  
 Carney D. J. 38911  
 Carola C. 41158  
 Caron J. B. R. 41060 II  
 Carpenter G. B. 41602 II  
 Carpov A. 40941  
 Carr W. 41655  
 Carter C. E. 40574 II  
 Cartoni G. 41456  
 Casati A. M. L. 41605 II  
 Casey C. 39940 II  
 Cashen N. A. 41941  
 Castelfranchi G. 39581  
 Castinel C. 37678  
 Castro F. 41925  
 Cavalca L. 38701, 38704, 38711  
 Cavanagh P. E. 38589  
 Cave W. T. 40242 II  
 Cavill G. W. K. 39751  
 Cawood R. L. 39891 II  
 Cederqvist K. N. 41930 II  
 Cefalù M. 40078  
 Černý A. 39776  
 Černý M. 39545  
 Cerrai E. 39314  
 Cervantes Martmez M. 41404  
 Cesarano C. 39314  
 Chahbandour J. 40384  
 Chalmers C. H. 41406  
 Chambers C. W. 41459  
 Chander G. R. 41227  
 Chang J. 39023  
 Chang S. C. 38931  
 Channabasappa K. C. 40930

Chao Tai Slang 39523  
 Charvat F. R. 40336  
 Chateau H. 39155  
 Chatterjee A. 39774  
 Chauvin J. 39970  
 Checchi S. 39680  
 Chen J. C. P. 41224  
 Cheng Sheng-an 42144  
 Chen Shin-wei 39012  
 Chen Shu-fung 39674  
 Chen Yung-chao 39381  
 Cherches K. A. 41120  
 Cherniak M. G. 40413  
 Chertkof J. O. 40522 II  
 Chertkov B. A. 40138  
 Chibnall A. C. 38534  
 Chien Tsui-lin 39357  
 Child R. G. 39820  
 Chilton C. H. 40212  
 Chiltz G. 39013  
 Chindemi A. 41403  
 Chipman E. W. 41497  
 Chirică E. 41663  
 Ch'i Te-yao 39069  
 Chi Youh-fong 39674  
 Chojnacka J. 39431  
 Choudhury D. K. R. 42119  
 Chowdhury D. K. 41143  
 Chowdhury S. K. 42120

Chow Yuan-Lang 39689  
 Christ W. 41450, 41452  
 Christensen B. E. 39675, 39814  
 Christensen C. W. 41759 II  
 Christensen G. M. 42178  
 Christian S. D. 39111 II  
 Christie B. J. 39649  
 Christman D. R. 38839  
 Christmann F. 41100 II  
 Chufarov G. I. 40214  
 Chuikov B. A. 39462  
 Chundela B. 39477  
 Chu Pao-lin 39851  
 Chuveleva N. P. 39133  
 Chwallibóg H. 40181  
 Ciborowski S. 40543  
 Čihalík J. 39318  
 Cini R. 38792  
 Cirino V. O. 41153  
 Clark A. 39008  
 Clark H. A. 41627 II  
 Clark H. C. 39175  
 Clarke H. J. 41660  
 Clarke J. A. 40438  
 Clark-Lewis J. W. 39823, 39824

Class J. V. 41009  
 Claussnitzer J. 40328 II  
 Clay C. 41346, 41347  
 Clayton B. 41196 II  
 Clayton R. N. 38860  
 Clemo G. R. 38542  
 Clever H. L. 38942, 38943  
 Closson R. D. 40810 II  
 Clustus K. 38833  
 Cocchi M. 38792  
 Cocco A. 40370  
 Cocco G. 39213  
 Cocker W. 39749  
 Coggeshall A. D. 41539  
 Cohen A. 39322  
 Cole E. J. 41849  
 Cole H. G. 41684  
 Cole R. H. 38780  
 Cole W. F. 38930  
 Coleman A. L. 40111  
 Coleman C. F. 38589  
 Coleman H. J. 40981  
 Coleman R. D. 40125  
 Collin H. P. 41931 II  
 Collin J. 38617  
 Collins T. L. 38836  
 Colomei I. 41908  
 Colonge J. 39632, 39633  
 Compton W. D. 38760  
 Comyns A. E. 39171  
 Conjeaud P. 38721  
 Conkey J. H. 40137  
 Conn J. B. 40767 II  
 Connor J. E. 39006  
 Constaris G. 39077  
 Conusov V. F. 38795  
 Cook C. D. 41124  
 Cooke A. H. 38790  
 Cooke R. G. 39630  
 Cooley G. 39762  
 Cooper H. G. 40105 II  
 Cooper J. E. III 39671  
 Cooper P. 40684

Cooper W. C. 40111  
 Copenhaver J. E. 41932 II  
 Corbaz R. 39799  
 Corbett W. M. 41856  
 Corbin E. A. 41407  
 Corbin J. P. 41811  
 Corradini P. 38719  
 Corral R. A. 39772  
 Cortes J. 41028  
 Costa A. A. 41484  
 Costa Pla L. 39800  
 Cottle D. L. 41106 II  
 Couper J. 40074  
 Courtney W. G. 38892  
 Coutor C. 41198 II  
 Cowan J. C. 41165  
 Cowles E. J. 38622  
 Cox B. 39175  
 Cox W. R. 42127  
 Craemer K. 42038 II, 42053 II  
 Craig D. P. 38600  
 Crawford T. M. 41359  
 Créach P. V. 40681  
 Crehan W. J. 40331 II  
 Cremer E. 39094  
 Cresswell F. 41019  
 Crews L. T. 41006  
 Crickard R. G. 39470  
 Crissey B. D. 41324  
 Cristol S. J. 39501, 39502  
 Crnčević V. 41356, 41384  
 Crocker H. E. 41880  
 Crockford H. D. 39045  
 Cronin H. J. 41843  
 Crossley M. L. 40729 II  
 Crovetto A. J. 41153  
 Croxall W. J. 40807 II  
 Cuemji G. 41317  
 Cullinane N. M. 38542  
 Cummins J. J. 40929  
 Curry S. W. 41014  
 Cutting C. L. 41486  
 Czarniecki T. 39996  
 Czekaluk B. 41767  
 Cziike K. 39274

D

Daghetta A. 41145  
 Dahlbom R. 39611  
 Dahler J. S. 38812  
 Dakshinamurty P. 38884  
 Dale J. 38626  
 Dalley R. A. 40124  
 Dandegaonker S. A. 39698  
 Dangelmajer C. F. 41577  
 Daniel E. 40953 II  
 Daniel J. 40307  
 Daniel J. H. 39470  
 Dankiewicz M. 39147  
 Dankner D. 39576  
 Danuser J. 40661 II  
 Das B. M. 42067  
 Das Gupta A. K. 41712  
 Das Gupta S. 38652, 41712  
 Datta S. B. 41213

David W. A. L. 40790  
 Davidson G. C. 39781, 39782  
 Davidson R. L. 40986  
 Davies C. F. 40105 II  
 Davies C. W. 38542  
 Davis D. S. 40060, 40198, 40207, 40211  
 Davis H. S. 40481  
 Davis W. J. 41640  
 Davison F. B. 41502  
 Davison W. H. T. 41749  
 Davood O. S. 42067  
 Dawson D. 40412  
 De Angelis G. C. 39266  
 Deardorf K. R. 40869  
 Dearing R. K. 41603 II  
 Debaisieux P. 41266  
 De Blas R. 41454  
 De Boer C. 40762 II  
 De Bouille J. 41675  
 Debye P. 38825  
 Deckenbrock W. 41262  
 Dédic Z. 42017  
 De Foliart G. R. 40787  
 De Haas G. G. 40143  
 De Haven E. S. 40171  
 Deibner L. 41296  
 Dejonghe P. 40118  
 Dekabrun L. L. 38954  
 Dekker K. D. 40069  
 Delbourgo R. 38984  
 Delfs D. 40800 II  
 Dellmarskiĭ Yu. K. 38870  
 Dellaporta N. 38580, 38591  
 De Maria F. 39866  
 Demediuk T. 38930  
 Demeilliers A. 40828  
 Demeter K. J. 41460  
 Demian A. 40652  
 Demmler K. 40572 II  
 Demontis G. 40039  
 Denaefer M. E. 39241  
 Dengel F. 40617 II  
 Denison G. H. 41087 II  
 Denisov E. T. 38968  
 Denisova S. I. 39768  
 Deniston G. L. 42050 II  
 Denks H. 40085  
 Deseigne G. 40887 II  
 Dettner H. W. 40292  
 Deuel H. 39106  
 Deuter A. J. 42020 II  
 Deveaux R. 41390  
 Dewhurst H. A. 39022  
 De Witt H. D. 41611 II, 41613 II  
 De Witt J. B. 40776  
 Dexter D. L. 38751  
 D'Eye R. W. M. 39457  
 Dezső I. 39350  
 Diaconescu E. 40941  
 Diamond R. M. 38837  
 Diblík M. 40504  
 Dick I. B. 40056  
 Dieterle W. 40876 II  
 Dietrich A. 40168  
 Dietrich J. J. 39678  
 Dietrich K. 40873 II

L. 40790  
39781,  
40986  
0106 II  
38542  
40060,  
402 II  
0481  
1640  
41502  
H. T.  
2067  
0412  
C. 39266  
40860  
41603 II  
41266  
4454  
762 II  
41675  
5  
7. 41262  
R. 40787  
0143  
40471  
296  
0118  
38954  
40069  
8984  
II  
K.  
38580,  
866  
38930  
40828  
41460  
0652  
572 II  
40039  
39241  
17 II  
41087 II  
C. 38968  
39768  
42050 II  
35  
887 II  
40292  
6  
42020 II  
41390  
A. 39022  
41611 II  
40776  
38751  
M. 39457  
40941  
M. 38837  
504  
56  
876 II  
168  
39678  
873 II

Dietz A. 40762 II  
Dijk C. P. 39404  
Dills W. L. 42039 II  
Dima M. 40941  
Dimick K. P. 41387  
Dimmock N. A. 39840  
Dinu D. 39560  
Di Paco G. F. 39652  
Disteldorf J. 40646 II  
Dixon B. E. 40114  
Dixon W. T. 40189  
Dizdar Z. 40166  
Djerassi C. 39772,  
40755 II  
Djurfeldt R. 39108  
Dlugocka H. 40777  
Dobay D. G. 41620 II  
Dobos D. 39056  
Dobromyslova A. 41736  
Docksey P. 41083 II  
Dodge B. F. 39957  
Doering R. F. 41607 II  
Doerner M. P. 40816 II  
Dogadkin B. 41736  
Dolce A. 39582  
Dole K. K. 41405  
Dolezal J. 39458  
Dolgoplosk B. A.  
42170  
Dolmetsch H. 41854  
Domanski S. 41968  
Domingo R. 38605  
Dondos S. 38957  
Donth H. 38740  
Doorn C. Z. 38761  
Dorlars A. 40660 II  
Dörfling E. 41472  
Dornier E. 40827  
Dosier J. P. 41801 II  
Doty P. 42169  
Doucet Y. 39041  
Dougherty P. F. 41049 II  
Dove L. P. 40521 II  
Dovzhenko F. P. 38898  
Dow W. O. 40306  
Downey P. J. 41513 II  
Doyle C. D. 39972  
Drachenfels H. J.  
41443  
Dragan C. 42033  
Dreishach P. F. 40729 II  
Dreux J. 39548  
Drey R. E. A. 40701  
Dreyer R. 38834  
Drovodilic A. 39448  
Dryden I. G. C. 40894  
Dryden J. S. 38779  
Dudley J. W. 41800 II  
Duffaut N. 39709  
Dumet K. 41977  
Duncan J. 40174 II  
Dunham M. L. 41622 II—  
41624 II  
Dunlop P. J. 39029  
Du Pré A. M. 41941  
Durandot J. 40964  
Dušinský G. 40697,  
40698  
Duškova D. 39068  
Dutcher H. A. 41072 II  
Dutt A. S. 41127  
Dutta P. C. 40654

Duval C. A. 40991  
Dyck A. W. J. 41902  
Dykstra S. 39537  
Dyrssen D. 39303  
  
E  
Earle F. R. 40671  
Eastwood T. A. 38836  
Eaves P. H. 41153  
Ebach K. 41301  
Ebbrecht E. 39888 II  
Ebner K. 29895 II  
Eck T. G. 38596, 38597  
Eckelmann L. E. 40159 II  
Ecker G. 38592  
Eckert G. W. 41107 II  
Eckstrom A. W. 41508 II  
Edlitz-Pfeffermann Y.  
39805  
Edwards A. B. 39218  
Edwards G. 39204  
Edwards T. P. 39781  
Egami F. 39789  
Eger H. 41195 II  
Eggers D. F. 38643  
Eguchi T. 42103  
Ehrhart G. 40715 II  
Ehring H. 41700 II  
Eigen H. 40517 II  
Eijkel G. 40702  
Eiseman B. J. 38882  
Eisinger J. 39083  
Elad D. 39753  
Elden H. S. 42087 II  
Elias H. G. 42099  
Eller E. L. 39493—39495  
Elkin H. F. 40082  
Elliott J. R. 41563  
Ellis B. 39759, 39760,  
39762  
Ellis S. R. M. 39871  
Elmes P. X. 38725  
Elson R. M. 42096  
Elschner B. 38662  
Elslager E. F. 40723 II  
Emanuel N. M. 38968  
Embliek E. 39858  
Embrely N. S. 39855  
Emi K. 40209  
Emte W. 40620 II  
Engel H. 41100 II,  
41104 II  
Engelbertz P. 40614 II  
Engelbrecht A. 39144  
Engelhardt L. 41514 II  
Engelsma J. W. 39577  
Entschel R. 39788  
Eppler W. F. 38807  
Epureanu S. 41466  
Erbacher B. 40070  
Erber G. 40163  
Erdey L. 39340  
Eremenko V. N. 39075  
Ernsberger F. M. 38671  
Ernst S. 39862  
Esarey B. J. 40322 II  
Escales E. 41532  
Eschena T. 41299  
Esin O. A. 39067  
Ester B. B. 39839  
Esterle J. G. 39634  
Estevan J. 39412

Ettel V. 40793  
Ettlinger L. 39799  
Ettlinger M. G. 39496  
Ettre K. 39456  
Euler H. 38967  
Evans C. D. 41165  
Evans D. F. 38619  
Evans E. B. 40982  
Evans J. C. W. 41845  
Evans R. S. 40307  
Evans W. G. 40780  
Evenhuis 41434  
Evva F. 40857  
Ewald A. H. 38973  
Ewing D. T. 40306  
Exner J. 38975  
Exstedt D. L. 38871  
Eymery A. 41837  
  
F  
Fabbriini L. 39669  
Faerber G. 40568 II  
Fahey J. E. 40784  
Faidysh A. N. 38765  
Fairhall L. T. 40111  
Faibesane E. 40627 II  
Faitings K. 40626 II  
Farafonov M. M. 39346  
Farber L. 41358  
Fariss R. E. 41029  
Farkas L. 39646  
Farnum F. B. 39551  
Farthing A. C. 40539  
Fath J. 40812 II  
Faust C. L. 40322 II  
Favre H. 39570  
Fayaud A. 40840  
Fegley M. F. 39551  
Feher F. 38877  
Feigl F. 39427  
Feikes L. 40087  
Feinleib M. 39043  
Feldblum Z. 40005, 40006  
Feo Santana L. A. 41380  
Ferguson G. E. 40159 II  
Ferguson J. 38623  
Ferles M. 39655  
Fern A. S. 41970  
Fernández B. J. 39062  
Fernandez-Alonso J. I.  
38605  
Ferradini C. 39019  
Ferrari A. 38704, 38710  
Ferrari F. 38590, 38591  
Ferrari G. 39660  
Ferraris E. 41566  
Ferroni E. 39040  
Fetzer W. R. 41510 II  
Fialkov J. A. 39174  
Fiedler H. J. 41218  
Fieger E. A. 41480  
Field E. A. 39289  
Fields J. E. 41101 II  
Fiestas Ros de Ursinos  
J. A. 41733  
Filip O. 41219  
Filonov V. A. 39279  
Finch G. I. 41712  
Finkelstein J. B. 39279  
Finnegan H. F. 40093  
Fioletova A. F. 39369  
Florani M. 39300

Firman M. C. 40761 II  
Firoiu I. 40299  
Fischer K. 41631 II  
Fischer W. A. 39377  
Fisher D. J. 39469  
Fisher E. 40430  
Fisher H. C. 41937 II  
Fitzer E. 40279  
Fitzgerald D. 40916  
Flanders I. C. 40318 II  
Flaschka H. 39339  
Flaszczyski B. 42049 II  
Flengas S. N. 39046  
Fleß D. 39813  
Fletcher J. M. 41964  
Fleg O. 40808 II  
Flitman R. 39811  
Florea E. 40941  
Florenski K. P. 39203  
Fluck E. 39143  
Flynn A. R. 40318 II  
Fock M. 41172  
Fodorné Csányi P. 39274  
Fokin A. V. 39517  
Földesi I. 39541  
Fonken G. S. 40745 II  
Fontes A. K. 40040  
Ford H. 39879  
Fornax 41325  
Fornelli D. 41960  
Forrat F. 38702  
Forrez G. 38823  
Forster T. 38628  
Foschini A. 41151  
Foss O. 38706, 38712—  
38715  
Foster R. 39777  
Fouassin A. 41300  
Foucry J. 39352  
Foulon A. 39990  
Foulon A. 41672  
Fournau R. 40372  
Fraade D. J. 39926  
Fraja Frangipane E.  
40090  
Francis A. W. 39886 II  
Francini R. 40401 II  
François P. 41289  
Frankel E. N. 41165  
Franken E. 40439  
Franklin H. J. 41110 II  
Frederick J. E. 40881 II  
Frederiks J. C. 39106  
Freeman A. J. 41182  
Freeman H. 39884 II,  
39887 II  
Freeman M. P. 39027  
Freeman W. E. 41310  
Freitag F. E. 41088 II  
Freitag R. 41523  
Frelek Z. 39429  
Frensch H. 40797 II  
Frerker G. 42053 II  
Frick H. 39793  
Fricou R. 41506  
Fried J. 39763  
Fried N. 41573  
Frieden E. 39811  
Friederich H. 40566 II,  
40567 II  
Friederich W. 40369  
Friedman L. 39204

Friederich W. 40731 II  
Fries B. A. 40960, 40961  
Fries D. 40607 II,  
40608 II  
Fritz H. 40616 II  
Fröhlich H. G. 41972  
Froitzheim M. 40636  
Proquet L. 41521 II  
Frost D. V. 40690  
Frost G. B. 38860  
Frumkin A. N. 39060  
Frush H. L. 39787  
Frutiger F. 40196 II  
Fry K. 39780  
Frydman B. J. 39784  
Frydman M. 39159  
Fryer H. C. 41415  
Fryling C. F. 41633 II  
Fuchs O. 38574 K  
Fucks R. 39713  
Führer F. 41470  
Fu Ing-sheng 41943  
Fujii S. 42148  
Fujimoto T. 40204  
Fujise S. 39644  
Fujise S. 39645  
Fujita J. 38611  
Fujita S. 38941  
Fukui E. 40483  
Fuller M. F. 40630 II  
Funada S. 39105  
Furlani C. 38612  
Furnival L. 40065  
Fürst A. 39793  
Furukawa M. 38832  
Fuzzard M. 41569  
Fusida O. 40301  
Futschik F. 38897  
  
G  
Gabrielli G. 39040  
Gabrielson G. 40304  
Gac A. 41363  
Gadda F. 39314  
Gagarine D. M. 42047 II  
Gagliardi E. 39343  
Gagnon P. E. 39603  
Gailliot P. 40728 II  
Gál G. 39541  
Galesloot E. 41451  
Gallay W. 41921  
Galoppini C. 41269  
Galt J. A. 38593  
Gambrell O. L. 40011  
Gameson A. L. H.  
38932  
Gammack D. B. 41424  
Ganellin C. R. 39521  
Gandhi R. P. 39585,  
39629  
Gann D. G. 40939  
Gánti T. 39261  
Gantz G. M. 42008  
Garaglio P. J. 41152  
Gard G. A. 38589  
Garden N. B. 40176 II  
Gardner P. D. 39597  
Garofano T. 39582  
Garstka W. U. 40045  
Garten V. A. 41731  
Garvie E. I. 41428  
Gasser R. J. 39609



- Gasting N. L. 38759  
Gatzke H. 40402 II  
Gaudechon J. 40728 II  
Gaudemar M. 38640  
Gaudemaris G. 39000  
Gäumann F. 39799  
Gavard R. 40510  
Gavél L. 41441  
Gavet L. 41782  
Gaydon A. G. 38679  
Gazzi V. 39326  
Gearhart W. M. 40825  
Geerdes J. D. 42181  
Geffroy J. 39217  
Gehm R. 42057 II  
Gehrke C. W. 41421  
Geiger G. 41982  
Geller S. 38699  
Gel'man A. D. 39177, 39178  
Gelsomino M. 42074  
Gendron L. J. 39526  
Genoni P. 38885  
Genter A. L. 40091  
Geodakyan V. A. 38735  
Geoffroy P. 41289  
George P. D. 41563  
George P. F. 40203  
Gergely G. 39456  
Gerding H. 38641  
Gerjovich H. J. 40817 II  
Gerrard W. 39698  
Gerstin H. 41586  
Gerstner F. 40578 II  
Ghalsas V. V. 39651  
Ghani M. A. 42061  
Gielkens J. W. 39717  
Gierlach J. 42033 II  
Gies E. 41871  
Giese E. 71873  
Gilleo M. A. 38699  
Gillham E. J. 39447  
Gillies R. A. 41371  
Gilman H. 39678, 39713  
Gimpel D. J. 39931  
Ginsburg D. 39568  
Giraitis A. P. 40234 II  
Gisser H. 39647  
Giusti G. 41021  
Gladel Y. L. 40964  
Glasov V. M. 38902  
Glazebrook R. W. 41735  
Glegg R. E. 42173  
Glendenning E. B. 41060 II  
Glicksman R. 39052  
Glover J. 41333  
Glozić B. 42072  
Glueck R. M. 39841  
Glushkova V. P. 39693, 39700  
Gmünder J. 40582 II  
Godard P. 39832  
Goebel H. 40797 II  
Goel P. S. 39286  
Golec J. 40931  
Goldberg A. I. 41607 II  
Goldblatt L. A. 41194 II  
Goldblith S. A. 41495  
Golden J. F. 40042, 40043  
Goldfarb Y. L. 39650  
Goldflem J. 41488  
Gollan A. 39441 II  
Gollaher M. G. 40760 II  
Gollnick K. 39758  
Gomer R. 39082  
Gonnard J. L. 41605 II  
Gonzalez Maiz J. C. 41225  
Goodford P. J. 39777  
Goose P. G. 41378  
Gordon A. S. 38956  
Gordon B. M. 39204  
Gore R. T. 40302  
Gorham E. 35276  
Gorham W. J. 40992  
Gorin P. A. J. 39739  
Goris J. R. H. 40619 II  
Gortatowski M. J. 39498  
Goswami A. 38867  
Goto K. 41239  
Goto T. 39795  
Götte E. 41111 II  
Gottfried D. 39211  
Gottfried W. A. 41656  
Gould W. A. 41359  
Gourevitch A. 40758 II  
Goutarel R. 39771  
Goutte R. 38728  
Gouverneur P. 39411  
Gove H. E. 38578  
Grabe A. 40309 II  
Grabowski H. A. 40068  
Grabowski Z. 39426  
Graham C. A. 40249  
Grammaticakis P. 38627  
Granicher H. 38781  
Grant G. A. 39436  
Grant J. 41891  
Grasenick F. 39452  
Graul E. H. 40120  
Gray J. A. 40064  
Gray P. 38986  
Grayson J. M. 40779  
Greanias E. C. 39483 II, 39943 II  
Greber G. 42174  
Greek B. F. 40991  
Green J. 40020 II  
Green M. 39722  
Green M. B. 40709 II  
Greene R. E. 40318 II  
Greenstein J. P. 39808  
Greibinger D. S. 39568  
Grenier A. 41345  
Grenier G. 38857  
Grenthe I. 39166  
Grenville V. 39761  
Griessbach R. 40238 II  
Griffel M. 38851  
Griffiths P. J. F. 38985  
Griggs W. H. 40871 II, 40872 II  
Grimme W. 40577 II  
Griot R. 39437  
Grishin N. A. 42137  
Grodde K. H. 41631 II  
Groff F. 41603 II  
Gromet Z. 39098  
Grocock J. M. 38985  
Groot C. 39955  
Groot M. S. 38676  
Groot S. R. 38844  
Gröschner E. 41377  
Groschopp H. 41781  
Groskaufmanis A. 38758  
Gross B. 38826  
Gross P. M. 38942  
Gross R. M. 39684  
Grosskinsky O. 40620 II  
Grossman A. 40946 II  
Groves K. 39424  
Grubb W. T. 40555 II  
Grünling H. 40337  
Grunwald G. 42086 II  
Grüssner A. 39780  
Guadagni D. G. 41364  
Gudimow M. M. 42137  
Guerrieri F. 39421  
Gugušević M. 41384  
Gullaud C. 38728  
Guillen J. M. 39062  
Guillouzo G. 38653  
Guinet R. 41331  
Guinier A. 40162  
Gulati R. K. 39629  
Gulesich J. J. 40688  
Gundu Rao S. N. 41220  
Günter F. 38684  
Günther R. 40344  
Gurnee E. F. 41652  
Gustavson K. H. 42064  
Gustav K. 39420  
Gutschmidt J. 41357  
Guyer R. B. 41389  
Gwirtsman J. 41492  
Gwyn H. M. 39899 II  
Gwynn B. H. 40574 II  
Györfi K. 41350  
Gyrisco G. G. 40780  
Gyulay J. 40890  
H  
Haake C. H. 38764, 38768  
Haarer E. 40560 II, 40570 II, 40606 II  
Haas H. 40598 II, 40599 II  
Haas W. 41372  
Haase T. 40343  
Habernickel V. 39694  
Hacaperková J. 39309  
Hach V. 39608  
Háda S. 40914  
Hadek J. 40052  
Hadfield H. R. 41970  
Haering P. 42007  
Haering R. R. 38787  
Hage W. T. 39932  
Hagiwar S. 38659  
Hahn H. 38693  
Hahn H. 40615 II  
Haldegger E. 40914, 40970  
Haigh G. 38791  
Haines R. M. 41059 II  
Hájek B. 39132  
Hakkalainen N. 41848  
Hale D. K. 39104  
Hall H. K. 39035  
Hall H. T. 38847  
Halla F. 38811  
Halsell C. M. 40932  
Halsey G. D. 39077  
Halstead W. J. 40493  
Halverstadt I. F. 39557  
Hamada H. 41430  
Haman S. D. 38973  
Hamann K. 41685  
Hamano Y. 38709  
Hambusch E. 40624 II  
Hamill J. 41235  
Hamill W. H. 39017  
Hamilton D. W. 40784  
Hamor G. H. 40791  
Hand W. 41573  
Hanger W. G. 39796  
Hanin A. 39455  
Hankison P. M. 39941 II  
Hannan R. S. 41309  
Hannay R. S. 42028 II, 42029 II  
Hansen G. A. 40143  
Hanson H. 38633  
Hanson J. E. 41087 II  
Hanzas P. C. 41222  
Hanze A. R. 40714 II  
Happel J. 39835  
Hara T. 39367, 39368  
Harada T. 38694  
Haradenburg R. E. 41367  
Harder B. 38693, 40246 II  
Harding S. W. 42101  
Hardinge H. 40391 II  
Hardt A. 41509 II  
Hargreaves G. B. 39169  
Haring M. 39437  
Harper B. J. T. 39782  
Harper W. J. 41400, 41446  
Harrell A. G. 41008  
Harris B. 41612 II  
Harris J. C. 41704 II  
Harris R. H. 41264  
Hart H. 39605  
Hart J. A. 41921  
Hart J. S. 41835  
Hart R. 42153  
Hartek P. 38957  
Hartkamp H. 39323  
Hartleif G. 39396  
Hartmann H. 38603, 38612  
Hartmann R. 40312 II  
Hartsfield E. P. 41710  
Haseda T. 38788  
Haskett J. F. 40051  
Haslam J. H. 41706 II  
Hasselquist H. 38967  
Hassett N. J. 39912  
Hässler A. 39003  
Hatano T. 39549  
Hathway D. E. 40747 II  
Hau R. 42045 II  
Haug K. 38908  
Haug R. 41683, 41685  
Haun J. L. 38624  
Hausen J. 41529  
Hauser C. R. 39728, 39729  
Hausner H. H. 40164  
Havighorst C. R. 41333  
Havinga E. 39488, 39817  
Havlová D. 39608  
Havrilak S. 38780  
Hawkins J. C. 39913  
Haworth R. D. 38542  
Hayakawa M. 39258  
Hayase K. 38694  
Hayashi A. 41116  
Hearle J. W. S. 41780  
Heath W. D. 41231  
Heberling H. 39975, 41666  
Hechelhammer W. 41571  
Hecht F. 39714  
Heck E. 40235 II  
Heder E. 41232  
Hedley N. 40398 II  
Hedrick T. I. 41436  
Hee A. 39208  
Heem P. 40983  
Heen E. 41159  
Hefty M. R. 42020 II  
Hegedüs B. 39793  
Heide R. T. 39419  
Heidler K. 42023 II  
Heidrel K. 41998  
Hein H. 39140  
Hein R. A. 38786  
Hein R. E. 39332  
Heine H. W. 39513  
Heinrich W. 41528  
Heinzelman D. C. 39821  
Heise R. 42082 II  
Heitner-Wirgin C. 39182  
Heitz R. M. 39501  
Helberger J. H. 40598 II  
Hellerbach J. 39780  
Hellerbach J. 40642 II  
Hellman N. N. 42183  
Hellström V. 41168  
Helms F. P. 39986  
Hembrough G. R. 41181  
Henaux F. 39519  
Henbest H. B. 40747 II  
Henderson C. 40033  
Henderson G. R. 40082  
Henderson J. 41966, 41978  
Heneka H. 42175  
Henglein F. 40627 II  
Henglein F. A. 42175  
Hennig K. 41308 II  
Henric-Olive G. 42150  
Henry J. 41011  
Henry J. L. 40051  
Henry W. E. 38786  
Henseke G. 39744  
Henshall T. 39516  
Hentola Y. 41848  
Herb K. 41876  
Herbrandson H. F. 39512  
Herdman G. 39566  
Heřmánek S. 39664  
Hermann P. 40339  
Herr M. E. 40733 II  
Herr W. 38834  
Herrington B. L. 41413  
Herrmann E. F. 39733  
Herrmann J. 41504  
Herrmann J. W. 41068 II  
Hertz P. 38845  
Hervier B. 39155  
Herzka A. 40846  
Herzog A. H. 40242 II  
Herzog S. 38662  
Hesford E. 39874  
Hesp V. 40970

- 39258  
94  
116  
41780  
41231  
39975,  
W. 41571  
4  
5 II  
2  
98 II  
41436  
3  
9  
2020 II  
793  
9419  
223 II  
98  
0  
786  
332  
39513  
1528  
C. 39821  
II  
C. 39182  
9501  
40598 II  
30780  
40642 II  
42183  
1168  
39986  
R. 41181  
519  
40747 II  
40033  
C. 40082  
1966,  
75  
327 II  
42175  
38 II  
C. 42150  
1  
0051  
38786  
44  
516  
348  
F. 39512  
9566  
9664  
0339  
733 II  
L. 41413  
39733  
504  
41068 II  
5  
55  
6  
0242 II  
2  
374
- Heapenheide W. G.  
40322 II  
Hess R. W. 40035  
Hestrin S. 39098  
Heun E. 41392  
Heyden R. 42082 II  
Heyes J. 40323 II  
Heyner E. 39628  
Hickinbottom W. J.  
38542  
Hidalgo J. 39557  
Higashidani H. 39413  
Higgins W. F. 41674  
Hightower F. 40275  
Higley W. S. 41099 II  
Hilburg W. 41417  
Hildingson B. 41166  
Hilditch T. P. 38542  
Hilkert M. 40305  
Hill P. H. 39968  
Hines J. G. 39953  
Hintenberger H. 39459  
Hiral S. 41338  
Hiraoka Y. 41793  
Hirata Y. 39795  
Hirotsani S. 41259  
Hirshberg Y. 39024  
Hirshon J. M. 38921  
Hitchcock A. E. 41492  
Hlynczak A. 42012  
Hlilicková M. 39373  
Hoar T. P. 39953  
Hoch A. 40270  
Hock R. C. 38893  
Hodgson K. V. 39993  
Hoefnagel M. A. 39717  
Hoeksema H. 40762 II  
Hoeven M. G. 39801—  
39803  
Hoffman H. T. 39932  
Hoffman J. 39538  
Hoffmann J. S. 39821  
Hoffmann K. 39670  
Hoffpaul C. L. 41153  
Hofstra R. 40702  
Hogg M. A. P. 38955  
Hohn H. 40279  
Holtink G. J. 38606,  
39063  
Holaday D. A. 40125  
Holcman S. 41188  
Holker J. S. E. 39772  
Holl F. 40420  
Holleck L. 39161, 39162  
Holley R. W. 39804  
Hollming A. 41889  
Holm R. H. 39107  
Holm V. C. F. 39008  
Holms S. E. 41024  
Hölscher J. F. 39802  
Hölszky C. 38944  
Holz P. 40161  
Holzkamp E. 39696  
Homayr J. 40354  
Homma G. 39665  
Honda S. 39374  
Höng A. 40884 II  
Honohan E. J. 40760 II  
Honold E. 41940  
Honold E. 42031  
Hook R. E. 40667  
Hope G. W. 41497
- Hopfinger A. 41180  
Höpfner K. 41111 II  
Hopp G. 40691  
Horák O. 42018  
Horáková Z. 39608  
Hordvik A. 38706  
Horibe Y. 39408  
Horne R. A. 39107  
Hornyak F. M. 39042  
Horrom B. W. 40649 II  
Horváth T. 40922  
Hosono M. 42110  
Hosoya M. 39364  
Hosoya S. 39795  
Hostettler H. U. 38833  
Hough L. 39438, 39737,  
42180  
House C. T. 41486  
House H. O. 39504, 39590  
Howell W. C. 39796  
Howie R. A. 39225  
Howitt F. O. 41999  
Howland L. H. 41715  
Hoyer H. 41204 II  
Hrubesch A. 41103 II  
Huber M. 38697  
Huber H. 40255 II  
Huber R. M. 41400  
Huber W. 40290  
Hübner F. 40356  
Hudson R. F. 39722  
Huet A. 39892 II  
Huggart R. L. 41382  
Hughes A. D. 39885 II  
Hügli F. 38874  
Huisgen R. 39505, 39567  
Hukuda T. 39097  
Hull D. C. 40593 II  
Hull D. E. 40961  
Hulse G. E. 39815  
Hummel D. 41534  
Humphreys D. 40121  
Hundt W. 41950  
Hunger A. 39670  
Hünig S. 40882 II  
Hunt G. 41896  
Hunt H. 38875  
Huntenburg W. 41122  
Hunter D. 38560 K  
Hunter R. L. 41995  
Hunzinger J. J. 39446  
Hutchings L. R. E.  
41058 II, 41062 II  
Hutchinson M. H.  
39897 II  
Hutschneker K. 39106  
Huyck C. L. 40689  
Hyre J. E. 40724 II
- I  
Iakobson T. 41968  
Ianculovici B. 39444  
Iarosinschi-Drabic I.  
42068, 42077  
Ichikawa E. 39556  
Ide Y. 39239  
Idelson M. 42169  
Idron G. M. 40480, 40498  
Igarashi T. 40538  
Igata A. 40282  
Ikeda H. 38638, 39449  
Ikeda K. 39589, 39604
- Ikeda K. 42156  
Ikeda S. 39371  
Ikegami T. 39399, 39400  
Ikemura Tadashi 42156  
Ilea M. 41184  
Ilić V. 41500  
Illuminati G. 39037  
Imaizumi S. 39499  
Immergut B. 41825  
Imoto E. 39612  
Ineson W. I. 40917  
Ing H. R. 39777  
Ingley F. L. 41612 II  
Ingraham L. L. 39790  
Ingraham T. R. 39046  
Ingrin N. 39159  
Ingrisch B. 39854  
Ino T. 40650  
Inoue R. 42159  
Intonti R. 39325  
Inukai K. 39602, 39725,  
39726  
Iofa Z. A. 39060  
Ionescu M. 41327  
Ippolito G. 40079  
Irie T. 39009  
Iriye T. 39284  
Irvine O. R. 41453  
Isbell H. S. 39787  
Ishibashi M. 40209  
Ishiguro T. 38941  
Ishiguro T. 40298  
Ishikawa K. 41787  
Ishizuka T. 42163  
Isirikian A. A. 39079  
Isupov V. A. 38782  
Ito H. 41895, 42155  
Ito I. 39672  
Ito S. 39410  
Itterbeek A. 38823  
Ivānescu M. 41327  
Iwainisky H. 41221  
Iwakiri M. 39543  
Iwanowska W. 39202  
Iwanuma S. 41239  
Iwata S. 40199  
Iyengar J. R. 41493
- J  
Jaccard C. 38781  
Jacini G. 41021  
Jackson H. G. 38836  
Jackson M. L. 38931  
Jackson T. 42032 II  
Jackwerth E. 39323  
Jacobi E. 40805 II  
Jacobs R. B. 39483 II,  
39943 II  
Jacobs T. L. 39576  
Jaffe H. W. 39211  
Jain S. C. 38732  
Jakab A. 40036  
Jakson G. A. 41381  
Jámbor B. 39071  
Jambor J. 40501, 40502  
Jambrešić I. 39813  
James L. H. 39945 II  
James T. 38542  
Jannback H. 40781  
Janda J. 39007  
Jangg G. 40279  
Janot C. 39041
- Janot M. M. 39771  
Janowitz H. 40839  
Janowska W. 41135  
Janowski B. 41135 II  
Jansen L. 38820  
Jarvis F. E. 40779  
Jaunin R. 39594  
Jelescu E. 41178  
Jelínek Z. K. 41578  
Jenkner H. 40604 II,  
41625 II  
Jenness R. 41395  
Jennings K. G. 38981  
Jennings N. 40634 II  
Jensovsky L. 39301  
Jerslev B. 38718  
Jesse J. J. B. 40833  
Jilek J. 40943 K  
Jocič M. 41948  
Jodko C. 40062  
Jogarao A. 40936  
Joglekar G. D. 39124,  
40937  
Johannin P. 38817  
Johannson O. K. 41621 II  
Johnson A. W. 39796,  
39797, 39798  
Johnson B. L. 39630  
Johnson H. D. 41505  
Johnson P. D. 38757  
Johnson R. L. 41034  
Johnston C. B. 40044  
Johnston T. L. 38803  
Jokl V. 39440  
Jona F. 38698  
Jones C. 41612 II  
Jones C. E. 39932  
Jones E. R. H. 39542,  
40747 II  
Jones H. E. 41511 II  
Jones J. L. 39547  
Jones R. N. 38650  
Jones S. B. 40961  
Jones W. J. 39588  
Jordan K. 40025  
Jorde W. 41013  
Jørgensen C. K. 38620  
Joris G. G. 40612 II  
Jorzig A. 41699 II  
Josephson H. R. 41806  
Josien M. L. 38637, 38678  
Jost H. P. 41033  
Jovanović M. 39316  
Jovanović R. 41501  
Juda W. 40100 II  
Jukkola W. W. 40239 II  
Julia M. 39546, 39653  
Jungers J.-C. 38977,  
39520  
Just J. 40050  
Juterbock E. E. 41113 II
- K  
Kachkurova I. Y. 39522  
Kaehne F. 42062  
Kaess F. 40644 II  
Kagarise R. E. 38644  
Kahila S. 41035, 41824,  
41864  
Kahles H. 41089 II  
Kahl W. 40545  
Kahl Z. 42165
- Kainz R. 41572  
Kajanne P. 41889  
Kajutenko L. A. 39711  
Kakita Y. 39364  
Kalabusová M. 41435  
Kalichevsky V. A. 40991  
Kalinowski B. 40923,  
40946 II, 40949 II  
Kalinowski M. L. 41006  
Kalish J. 40836  
Kalitchevskii N. I. 39359  
Kalmanson A. E. 48663  
Kaltwasser H. 39685  
Kalvoda J. 39799  
Kamat D. N. 41448  
Kamienobrodzki W.  
41257  
Kamper R. A. 38661  
Kanda E. 38788  
Kane J. G. 40260  
Kaňeniwa N. 39508  
Kantor T. G. 39827  
Kapustinsky A. F. 39209  
Karchmer J. H. 40974  
Kardos O. 40271  
Kargin V. A. 42128  
Karr C. 39432  
Karrer P. 39528 K,  
39788  
Karsten O. 40202  
Karth A. R. S. 41163  
Karth G. 38681  
Kartmark E. M. 38950  
Kasansky B. A. 39558  
Kashlinskaya S. E. 39394  
Kataoka H. 39779  
Katchalski E. 39816  
Kathavate Y. V. 39328  
Kato K. 38659  
Katsuura K. 41858  
Katz G. 38696  
Kaufman M. H. 38671  
Kaulakis A. P. 41051 II  
Kaupp J. 40624 II  
Kávai M. 39372  
Kawahara K. 39618  
Kawahara K. 42098  
Kawaji S. 38755  
Kawamura A. 42065  
Kawamura M. 39009  
Kay F. G. 41030  
Kay W. B. 38856  
Kayama I. 39284  
Keating E. J. 41940  
Keble J. 39670  
Keeney R. 42127  
Kegeles G. 42100  
Kehren M. 40085  
Keirstead K. F. 39603  
Kellam B. 41583  
Keller A. 42116  
Keller E. K. 40410  
Keller F. 39769  
Keller-Schierlein W.  
39799  
Kelley M. T. 39469  
Kemball C. 38997  
Kempe G. 39386  
Kempf N. W. 41513 II  
Kempf W. 40677  
Kemula W. 39426  
Kendall B. C. 41704 II



- Kennedy F. 39496  
Kennedy J. E. 40516 II  
Kenny J. W. 38878  
Kereszty 40711 II  
Kern R. 38708  
Kerrigan J. V. 40175 II  
Kertesz Z. I. 42173  
Kervina F. 41393  
Kessel A. A. 41594  
Khachoyan J. 42016  
Khadeev V. A. 39382  
Khallova V. K. 39382  
Khanna S. N. 39087  
Kharkar D. P. 39286  
Khlapova A. N. 38705  
Khomutetsky O. K. 38782  
Kidson E. B. 38543  
Kidwell A. S. 41628 II  
Kienberger C. A. 40318 II  
Kikiewicz Z. 41912  
Kikuta M. 39398  
Kilb R. W. 38658  
Kilby W. 42028 II, 42029 II  
Kilpatrick J. E. 38858  
Kilpi S. 38976  
Kimovec D. 41955  
Kimura S. 39398  
Kimura S. 40921  
King R. O. 38960  
Kingery W. D. 40336  
Kinoshita E. 41491  
Kinoshita M. 39794  
Kinuyama T. 39084  
Kippe O. 40231 II  
Kiprianov G. I. 39583  
Kirchensteiner H. 39793  
Kirchmeyer F. J. 40769 II  
Kirk D. N. 39762  
Kirk L. G. 39503  
Kirkpatrick H. B. 40436  
Kirschner S. 39180  
Kiselev A. V. 39078, 39079  
Kishi M. 40294  
Kishi T. 40411  
Kiss G. 39164  
Kissel E. 40235 II  
Kissman H. M. 39820  
Kindt D. T. 41205 II  
Kindt E. T. 41205 II  
Kitagawa J. 40308  
Kitagawa T. 40862  
Kitahara S. 41142  
Kitagorodskii I. I. 38990  
Kivalo P. 39072, 39181  
Kivelson D. 38675  
Klainer S. M. 42100  
Klann A. 38703  
Klaue K. 40341  
Kleinkopf M. D. 39275  
Klemm K. H. 41808, 41810  
Klemp W. 40620 II  
Klenk E. 41277  
Kling W. 41192  
Klohs M. W. 39769  
Klotz W. 41357  
Knipe R. H. 38956  
Knopf H. 41626 II  
Knox R. S. 38751  
Knudsen K. E. 41658  
Knudson C. I. 38803  
Knunyants I. L. 39517  
Kobatake Y. 39031  
Kobayashi A. 38755  
Kobayashi M. 38611  
Kobor L. 41831  
Koch C. 42136  
Koch H. 42121  
Koch R. B. 41640 II  
Koch W. 39053, 39055  
Kocheshkov K. A. 39693, 39700  
Kochloeff K. 39562  
Koclan V. 41784  
Koegel R. J. 39808  
Koepf R. 41531  
Kügler F. 40580 II  
Koh G. 40142  
Kohler A. R. 41464  
Köhler H. 41460  
Köhler R. 41929 II  
Kohn J. A. 38696  
Kohn R. 41223  
Kojima M. 41496  
Kokubu N. 39239  
Kolařík L. 39477  
Kolbach P. 41265  
Kolchin O. P. 39133  
Kollinsky A. 41728  
Kollitowska J. H. 39136  
Kolke F. 41671  
Kollgaard R. 41056 II  
Kolos W. 38602  
Kolski T. L. 38871  
Komaki S. 41491  
Komatsu N. 39795  
Komlós I. 40107  
Komori S. 42161  
Kon K. 40538  
Kondo M. 38669  
Kondo T. 40650  
König H. 41548  
König L. A. 39459  
Konopik N. 39142  
Kooyman E. C. 39577  
Kopczyńska M. 42012  
Koppe H. 38571  
Koppitz E. 41679  
Korecz L. 38685  
Korger G. 40708 II  
Kornblum N. 39588  
Korolkov G. A. 38902  
Körös E. 39356  
Korshak V. V. 39595  
Korte F. 39735  
Koryta L. D. 41762 II  
Korytnyk W. 39824  
Kosalek J. F. 40879 II  
Kosak J. R. 39605  
Koshijima T. 41857  
Koskikallio J. 42168  
Kosower E. M. 38630  
Kössler I. 39295  
Kösslinger K. 41797 II  
Kostecki T. 39923  
Köster W. 38907, 38908  
Kovalev I. F. 38635  
Kowalczewski J. J. 39863  
Kowalski J. 40546  
Kozatani J. 38941  
Kozawa A. 39066  
Kozioł J. 41412  
Kozlovskaya E. I. 40410  
Kozma M. 40523 II  
Krach H. 41817  
Kradolfer F. 39799  
Kraft K. 41202 II  
Krämer H. 41553  
Kramer M. J. 41537  
Krasznai I. 39541  
Krauss W. 41678  
Krebs R. W. 41066 II, 41067 II  
Kreevay M. M. 38674, 38964  
Krevelen D. W. 40913  
Krieger O. 41236  
Krieger W. 39785  
Krijgsman A. 39839  
Krishnamurthy B. S. 40786  
Krishnamurty V. V. G. 38883  
Krishtalik L. I. 39059  
Kristof P. 40919  
Kristoffersen T. 41446  
Kriukov Y. B. 39731  
Kronenthal R. L. 40569 II  
Krouskop N. C. 39474  
Krugers Dagneaux E. L. 40657  
Krzikalla H. 40808 II  
Kubala J. 40190  
Kubík J. 39141  
Kubo M. 38669  
Kubo T. 39009  
Kučera J. 39757  
Kucherenko M. T. 39267  
Kuffner F. 39658  
Kühn E. 40396 II  
Kuhn L. P. 39492  
Kühnl H. 39140  
Kulesza J. 40777  
Kulkarni P. S. 41405  
Kulman F. E. 40008  
Kumada K. 40891, 42177  
Kumetát K. 41396  
Kumm M. 41070 II  
Kunisaki Y. 38797  
Kuntz C. 41707 II  
Kunzl J. 39480  
Künzler H. 39974  
Kunzmann T. 40837  
Kuribayashi S. 42123  
Kurihara I. 39153  
Kurmandha Rao K. V. 38883, 38886  
Kursanov D. N. 39522  
Kurzmahn H. 39654  
Kusakov M. M. 39076  
Kusch P. 38596, 38597  
Kushima I. 38799  
Kusov A. B. 42126  
Kusserow G. W. 39769  
Kutina J. 39229  
Kutob S. 40678  
Kutsev V. S. 38866  
Kuyama H. 40532  
Kuzenko L. M. 39583  
Kuznetz H. L. 40125  
Kwan T. 39009, 39081, 39084  
Kwart H. 39503, 39569  
Kwieciński A. 38616  
Kypta J. 39453  
Kyuno E. 39173  
L  
Labbe B. G. 41734  
Lacko L. 42112  
Lademan E. S. 40723 II  
Ladenheim H. 42166  
Laffitte P. 38984  
Lafforgue P. 39217  
Lagerqvist A. 39200  
Lagerström G. 39159  
Lahiri A. 40892  
Lahousse J. E. G. 41605 II  
Laib H. 40567 II  
Laidler K. J. 39026  
Lais A. 39325  
Lakatos B. 38848  
Lal D. 39286  
Lamb J. 38676  
Lambe J. 38760  
Lambert G. F. 40690  
La Mer V. K. 39125  
Lamon C. D. 40003  
Lampert H. 41910  
Landa S. 39540  
Landon H. H. 38580  
Lane E. S. 40170  
Lang B. 39430  
Lang G. 41817  
Lang K. F. 40635 II, 40636 II  
Lang R. F. 39428  
Langford K. E. 40303  
Langosch G. 40955 II  
Lapière C. 40700  
Laporte A. 41707 II  
Lapport M. F. 39698  
Lapucci L. 40032  
Larson B. L. 41395  
Larson E. R. 41468  
Larson H. O. 39588  
Lascombe J. 38637  
Latven A. R. 40842  
Laubach G. D. 40754 II  
Lauffer P. G. I. 40830  
Laughlin C. D. 39899 II  
Laundrie R. W. 41734  
Laurence L. L. 40932  
Laurent T. C. 39120  
Laursen P. H. 39675  
Lavruchina A. K. 39331  
Law J. T. 38987  
Lawler F. K. 41310  
Leaback D. H. 39828  
Lechartier G. 41155  
Leclercqz M. 41944  
Leder K. H. 41440  
Lee Pul-Kum 39125  
Lefebvre J. 39186  
Le Févre R. J. W. 39015  
Leffler J. E. 38863  
Lefort M. 39018  
Legault R. R. 39424  
Lehmann H. A. 39386  
Lehmann W. 40148  
Lehmann W. 41797 II  
Leibnitz E. 40030  
Leicht K. 38810  
Lein J. 40758 II  
Leitner G. J. 40812 II  
Le Maire G. W. 40970  
Lembke A. 41427  
Lempka A. 41412  
Lengyel B. 42164  
Lenk W. 39800  
Lenuck B. 40126  
Leo H. S. 41673  
Leo R. 39379  
Leonard N. J. 39525  
Leonov Yu. S. 38753  
Leorent L. 40686  
Lepage J. 39977, 39520  
Leplawy M. 39559, 29575  
Lesli A. J. 41813  
Lesniewicz L. 41779  
Lessheim A. 41575  
Leszko M. 40059  
Letters K. 41002  
Leum L. N. 39006  
Lewis A. 40989  
Levand O. 39588  
Lever A. E. 41535  
Levitán M. 40779  
Levitský B. 41348  
Levitt L. S. 40640 II  
Levoe C. E. 39999  
Levandowski J. 42034  
Lewandowski Z. 39911  
Lewin S. 39290  
Lewis B. A. 42181  
Levis R. W. J. 40239 II  
Lewis W. E. 41370  
Li C. H. 38803  
Liberov L. G. 39731  
Liberti M. 39313, 41456  
Lidby P. O. 41847  
Lide D. R. 38675  
Lieber E. 39523  
Liebold G. 39161, 39162  
Lien A. P. 41074 II  
Lieneweg F. 40031  
Lienhard K. 42175  
Liermann M. 41221  
Ligett W. B. 40810 II  
Limón L. 40067  
Lin Y. C. 41240  
Lindberg J. E. 41137, 41322  
Linde H. 39591  
Lindeberg G. 41487  
Linden H. R. 40930, 40985  
Lindenmeyer J. 42052 II  
Lindner R. 38733  
Lindsay J. K. 39728, 39729  
Linford A. 39914  
Link D. 41871, 41873  
Linne W. 41039  
Linnett J. W. 38981  
Lintner K. 38897  
Lionetti C. 39416  
Lipič B. 42009  
Lipkis R. P. 39865  
Lippincott E. R. 38618  
Lips H. J. 41164  
Lipsky S. 39023

- 41797 II  
 030  
 10  
 II  
 0812 II  
 W. 40970  
 427  
 12  
 2164  
 0  
 26  
 73  
 39525  
 38753  
 86  
 7, 39520  
 59, 29575  
 41813  
 41779  
 1575  
 59  
 9  
 0006  
 98  
 1535  
 779  
 348  
 0640 II  
 39999  
 42034  
 2, 39911  
 0  
 42181  
 40239 II  
 41370  
 93  
 39731  
 3, 41456  
 41847  
 575  
 23  
 61, 39102  
 074 II  
 0031  
 42175  
 1221  
 0810 II  
 57  
 1240  
 41137  
 14  
 1, 41873  
 9  
 38981  
 397  
 416  
 9  
 39865  
 R. 38618  
 64  
 23
- Lisniak S. S. 40214  
 Lister B. A. 40174 II  
 Litherland A. E. 38578  
 Little W. F. 39045  
 Litvinenko A. U. 39267  
 Liu C. 39865  
 Livshits D. M. 39394  
 Liwshitz Y. 39805  
 Llopis J. 39062  
 Lloyd H. E. 41875  
 LoChangTa-Chuang 39432  
 Lock J. M. 38789  
 Locke E. A. 40092  
 Locksley H. D. 39751  
 Loeffler J. E. 41069 II  
 Loffell B. L. 40094  
 Löffler J. 40416  
 Lombard J. 40510  
 London A. L. 39849  
 Long F. A. 38995, 39298  
 Long R. S. 40171  
 Long S. W. 40634 II  
 Lányi T. E. 42071  
 Lopez Carsollo L. 41229  
 Lord A. M. 40262 II  
 Lorenz L. 40558 II  
 Lorenz W. 40798 II  
 Loske K. 39927  
 Lossing F. P. 38617  
 Lothringer R. L. 40017 II  
 Lounamaa K. 39393  
 Loury M. 41155  
 Love R. M. 41478  
 Lowenheim F. A. 40302  
 Lowrie H. W. 40915  
 Lozach N. 38653  
 Lucas K. 41058 II  
 Luckens M. M. 40086  
 Lüdoring H. 39053, 39054  
 Ludovici R. 41986  
 Ludt R. W. 39876  
 Ludvigsen M. 40511  
 Ludwig J. 41457  
 Luft L. 38813  
 Lakach C. A. 39493  
 Lukeš R. 39536, 39545, 39655  
 Lukeš V. 39536  
 Lukina M. Y. 39558  
 Lumpe P. O. 39179  
 Lundberg R. D. 42169  
 Lundqvist L. 40987  
 Lundqvist R. 39623  
 Lundy R. 39082  
 Luoto R. 39181  
 Lupant-André F. 39414  
 Lurio A. 38596  
 Lusby W. E. 40452 II  
 Lust S. 40805 II  
 Lustig C. D. 38661  
 Luther H. 42139  
 Lüthi H. 41297  
 Lygina I. A. 39078  
 Lykken H. G. 39907 II  
 Lyman A. L. 40958  
 Lyons J. B. 39211  
 Lyttkens G. 41137  
 Lyuboshits N. Yu. 38879
- MacAfee M. W. 39883 II  
 McAllister S. H. 41022  
 McAninch H. C. 41078 II  
 Macarovici C. G. 39138  
 McArthur D. S. 41113 II  
 Mačaš L. 41965  
 McCauley C. E. 39021  
 McCauley D. A. 41074 II  
 McClellan A. L. 41028  
 McCombs C. L. 41360  
 McConnell H. M. 38665, 38666  
 McCormick J. E. 42176  
 McCusker P. A. 39697  
 McDonald A. 39307  
 McDonald D. W. 40591 II  
 Macek K. 39309  
 McEwan W. S. 38671  
 Macey H. H. 40366  
 McGandy E. L. 40436  
 McGarvey B. R. 38664  
 McGill R. M. 38919  
 McGowan J. C. 39624  
 McGuire T. A. 40671  
 Machado R. D. 41170  
 Macholán L. 39553  
 Machus F. F. 39710  
 MacIntyre J. R. 40932  
 McKay J. F. 40814 II  
 Mackay J. S. 40647 II  
 McKee J. C. 41807  
 McKeever C. H. 39551  
 Mackenzie J. D. 39466  
 Mackenzie J. K. 38729  
 McKillop A. A. 41362  
 McKim F. R. 38790  
 McKinley J. D. 39428  
 MacKinnon C. E. 41498  
 Macklin W. C. 38800  
 Mackowski M. T. 40904  
 McLaren M. C. 41026  
 McLean D. H. 40982  
 McLean H. T. 39484 II  
 Maclean W. D. 40325 II  
 McLemore T. A. 41379  
 McMeekin T. L. 41395  
 Macmillan W. G. 40792, 41127, 41851  
 McMurry T. B. H. 39749  
 McNally J. R. 38835  
 McRae W. A. 40100 II  
 Maddock A. G. 39134  
 Mádr J. 39453  
 Mądrzycki Z. 41791  
 Madsen E. R. 39334 K  
 Madsen F. 41866  
 Magaito Y. 38709  
 Maennchen K. 40446 II  
 Maga C. 42068, 42077  
 Magerlein B. 40714 II  
 Mahan J. E. 41084 II  
 Mahdali M. 41829  
 Mahieu A. M. 39013  
 Mahl H. 41192  
 Maier F. J. 40053  
 Mair B. J. 39474  
 Maj J. 41819, 41877  
 Majnoni S. 39793  
 Majumdar A. K. 39345  
 Majzner J. 40544  
 Maki Y. 39602, 39726  
 Makishima S. 39009
- Makov B. N. 39461  
 Makower B. 41387  
 Makowski H. S. 39697  
 Maksimov S. P. 39461  
 Maksimović R. 39439  
 Malangeau P. 39095  
 Málek J. 42112  
 Malicet R. 39960  
 Malinowski S. 40544  
 Malkovský K. 39741  
 Mallard B. G. 39614  
 Mallmann W. L. 40040  
 Malmon A. G. 39114  
 Malov A. F. 39461  
 Manaka K. 38970  
 Mancera O. 40755 II  
 Mancuso D. E. 38654  
 Mandal D. 40654  
 Mangold K. H. 40955 II  
 Manley C. H. 40124  
 Mann F. G. 39663  
 Mann H. A. 39984  
 Manneck H. 41174, 42010  
 Mannell W. A. 40703  
 Mantell R. M. 40562 II  
 Manukian B. K. 39799  
 Mapstone G. E. 38876  
 Mărăștiu G. 40686  
 Marathe B. R. 39124  
 Marer N. H. 38608  
 Macrhan A. 39571  
 Marcheix M. 40104  
 Marchlewska-Szrajrowa J. 41816  
 Marco Dachs L. 41764 II  
 Marcus R. A. 38961  
 Marcus Y. 39157  
 Marcuse J. E. 40770 II  
 Mardon J. 41890  
 Marels A. 40876 II  
 Mareš I. 40358  
 Maringe A. 39962  
 Mariner B. 39570  
 Mark V. 41207 II  
 Markhinin E. K. 39255  
 Markov B. F. 38870  
 Marks B. M. 41608 II  
 Marsden A. W. 41394  
 Marsh J. A. 40121  
 Marsh J. D. F. 40956 II  
 Martell A. E. 38655  
 Martens G. 39013  
 Marth P. T. 39471  
 Martin A. E. 39445  
 Martin D. 41366  
 Martin G. 41897, 41905  
 Martin R. L. 38667  
 Martin W. S. 40851  
 Martinez J. V. 38645  
 Marton L. 38726  
 Marton R. 41831  
 Maruyama M. 40178  
 Marvel C. S. 39184  
 Masamune T. 39665  
 Mason D. M. 39999  
 Mason E. A. 38674  
 Massimilla L. 40984  
 Matějka J. 40360  
 Mathews W. H. 39257  
 Mathis F. 38648  
 Mathis-Noel R. 38648  
 Matlack A. S. 39815
- Maton G. L. 41924  
 Matorina N. N. 39177  
 Matsuda K. 41239  
 Matsuda S. 39599  
 Matsui K. 39599  
 Matsukura Y. 38771  
 Matsumoto I. 41787  
 Matsumoto M. 42103  
 Matsushima Y. 39743  
 Matsushita B. 41496  
 Matthyse J. G. 40788  
 Mattil K. F. 41197 II  
 Mattox W. J. 41067 II  
 Matyska B. 39068  
 Maurer E. W. 41179  
 Mauri L. 41953  
 Maurice M. J. 39422  
 Mautner M. 41376  
 Mayer A. 41455  
 Mayer-Gürr A. 40966  
 Mayfield H. L. 41471  
 Mayor Y. 40540  
 Maznichenko E. A. 39060  
 Mazzetti G. 40076  
 Meakins R. J. 38779  
 Mechling M. 40237 II, 40559 II  
 Mecklenburgh G. K. 42026 II  
 Medler J. T. 40785  
 Medley J. A. 42109  
 Mee A. 39635  
 Meer W. 41890  
 Meerman P. G. 40892  
 Meguro K. 40650, 41657  
 Mehrotra K. N. 39115  
 Meid W. J. 40388  
 Meinwald J. 39791  
 Meisels G. G. 39017  
 Meister G. 40172 II  
 Melamed S. 40807 II  
 Mellor J. W. 39193 K  
 Mendia L. 40032, 40079  
 Mendorzyk H. 41538  
 Menon T. C. K. 40824  
 Menon T. M. 40824  
 Menshikov G. P. 39768  
 Menzer W. 38668  
 Merkel K. 38986 II  
 Merker L. 38707, 40390 II  
 Merritt W. D. 39511  
 Mester L. 39071, 39738  
 Metcalfe L. D. 39418  
 Metz C. F. 39360  
 Metzger H. 40607 II, 40608 II  
 Meyer A. 41397  
 Meyer C. 40014  
 Meyer E. V. 40511  
 Meyer F. 40572 II  
 Meyer H. 38790  
 Meyer K. 39831  
 Meyer M. 40451 II  
 Meyers C. O. 41080 II  
 Meyers M. D. 39107  
 Meynis de Paulin J. J. 39988  
 Micheel F. 39807  
 Mićović V. M. 39586  
 Middleton F. M. 40037  
 Midgley J. W. 41032  
 Miel G. 40316 II
- Miescher E. 39200  
 Mielthke E. 38614  
 Miletz R. E. 41757 II  
 Migita N. 41838, 41840  
 Mihailović M. L. 39586  
 Miki S. 41540  
 Mikita J. J. 41018  
 Miller J. 41956  
 Miles J. H. 38966  
 Miller C. G. 38860  
 Miller E. B. 41079 II  
 Miller E. J. 40066  
 Miller J. P. 40690  
 Miller M. A. 40320 II  
 Miller R. C. 38736  
 Miller T. M. 41481  
 Miller W. H. 41464  
 Miller W. M. 41389  
 Mills R. G. 40164  
 Milner R. T. 41371  
 Miłobędzki T. 38988  
 Mima S. 42159  
 Milne S. 40005, 40006  
 Mindak S. 40401 II  
 Minematsu M. 38659  
 Minieri P. P. 40761 II  
 Minutilli F. 41150, 41151  
 Mishima H. 39778  
 Mishina M. 40417  
 Misiorny A. 39611  
 Mielow K. 39491  
 Miśniakiewicz W. 40062  
 Mitchell J. C. 42169  
 Mitchell L. C. 39099  
 Mitchell R. L. 39406  
 Mitchell R. S. 38796  
 Mitchell T. 41582  
 Mitra R. B. 39651  
 Mitrowsky A. 42025 II  
 Miury Y. 41661  
 Miwa K. 41491  
 Miyake Y. 39205  
 Miyazato S. 40891  
 Miyazawa T. 38638  
 Mizuike A. 39409, 39410  
 Mizushima S. 38638  
 Mizushima Y. 40867  
 Moates G. H. 39139  
 Móczár E. 39738  
 Model E. 41206 II  
 Mohanty B. S. 39032  
 Mohr W. 41443  
 Mokhnatkin M. P. 38889  
 Molnar L. G. 39293  
 Momonoi M. 39712  
 Monack V. 40073  
 Monack A. J. 41593  
 Monier J. C. 38708  
 Monkman J. L. 39417  
 Monroe E. 40631 II  
 Montanari F. 39500, 39620  
 Montebello R. L. 40883 II  
 Montgomery D. J. 38830  
 Monzini A. 41483  
 Moody J. S. 40384  
 Mooney D. S. 39512  
 Moor O. K. 41057 II  
 Moore C. G. 41735  
 Moore C. R. 41078 II  
 Moore E. L. 41382  
 Moore J. H. 39456



- Moore T. B. 40029  
Mora F. M. 41133  
Mora H. 42073  
Moran J. J. 38629  
Moran W. T. 40045  
Moraw R. 39014  
Morawetz H. 42166  
Morawietz H. 41958  
Morehouse C. K. 39052  
Morén R. 41861  
Morfee R. G. S. 38859  
Morgan B. H. 41371  
Morgan E. D. 39829  
Morgner M. 40559 II  
Mori M. 39039, 39173  
Moriconi E. J. 39492  
Morin C. 39146  
Morita H. 42158  
Morita N. 38720  
Morita T. 38819  
Morris L. L. 41362  
Morrish E. P. 40829  
Morrow J. H. 39906 II  
Morton B. L. 40497  
Morway A. J. 41106 II, 41110 II  
Mory R. 40661 II  
Moser E. 40661 II  
Moser F. 41591  
Moser Z. 40059  
Mosher H. S. 39537  
Moshler R. W. 36507  
Moskvin A. I. 39177, 39178  
Mosloff H. 38545  
Motlová-Jurenkova E. 41998  
Mott N. F. 38772  
Motta S. 41355  
Mottet A. 41833  
Moutet A. 39464  
Mouton M. J. 41949  
Movileanu A. 39230  
Moyal M. 40160  
Mráz J. 38579  
Mück J. 40072  
Mueller W. 40661 II  
Mühlendyck W. 40361  
Muhlrad W. 39882 II  
Mukherjee P. N. 40892  
Mukherji B. K. 41143  
Mukherji S. M. 39585  
Mukhin I. E. 40034  
Mukōyama S. 41778  
Mukumoto K. 42151  
Mulder J. L. 39422  
Müller B. 41504  
Müller E. 40607 II, 40608 II  
Muller F. M. 41822  
Müller G. O. 39335 R  
Müller H. 39151  
Müller H. 39591  
Müller H. H. 39875  
Müller-Neuhaus G. 40081  
Mundlos E. 40586 II  
Münster A. 38865  
Murakami Y. 39009  
Murray S. F. 41034  
Murthy G. K. 41409  
Murti V. V. S. 39636  
Musante C. 39669  
Muscari Tomajoli F. 41148  
Musgrave C. 41655  
Musgrave O. C. 39699  
Mugrove T. T. 40075  
Musil A. 39342  
Mustakallio K. K. 39072  
Muszyńska A. 41412  
Muto S. 39149  
Mutschke U. 38693  
Myer Y. P. 39087  
Myers D. R. 40714 II  
Myhill A. R. 40988  
Myl J. 38577 R  
Mylus G. 40847  
Myška J. 40793
- N**
- Naczynski J. 40953 II  
Nadasy M. 40922  
Nademlynský M. 39918  
Nagai E. 42123  
Nagai H. 39344  
Nagao H. 42147  
Nagase S. 40209  
Nagayama S. 39947  
Nagel K. 40561 II  
Nagy M. 39293  
Nagy Z. 39407  
Naidich U. 39075  
Naidus G. G. 40413  
Naik R. M. 39639  
Nakada O. 42124  
Nakagawa Y. 39374  
Nakajima H. 39173  
Nakakuki H. 39644  
Nakamoto K. 38611  
Nakamura K. 39497  
Nakamura N. 40867  
Nakano J. 41838  
Nakao T. 39153  
Nakatani H. 39070  
Nakatsuchi A. 39695  
Nakhre P. 42175  
Nametkin N. S. 39170  
Nandi D. N. 40371  
Narang K. S. 39686  
Narayanan K. M. 41493  
Nardelli M. 38701, 38710, 38711  
Narsappaya N. 39286  
Naruse A. 40417  
Natarajan C. P. 41493  
Natelson S. 39486 II  
Nath B. 38652  
Nathan A. H. 40757 II  
Naudet M. 41149  
Nauta W. T. 40702  
Naves Y. R. 40820  
Nawrot T. 39980  
Nayudamma Y. 42066  
Neal C. E. 41429  
Neal E. G. 39048  
Nebe E. 40581 II  
Nebe E. 41191  
Nebbia L. 39421  
Neckel A. 39142  
Nefedov O. M. 39578  
Negrini A. 39500, 39620  
Nelpp L. 39799  
Nelson A. I. 41371  
Nelson R. F. 42020  
Nelson W. 41075 II  
Němečková A. 39767  
Nemir C. T. 41615 II  
Nemitz G. 41372  
Nemoto T. 39258  
Nenițescu C. D. 39679  
Nenitzescu C. D. 39560  
Nesbitt R. A. 40392 II  
Nesmeyanov A. N. 39723  
Ness P. 38693  
Neuendorff K. F. 41967, 41981  
Neumann F. 41876  
Neumann G. 40832  
Neumüller O. A. 39758  
Neunzig H. H. 40780  
Neuwirth R. 40026, 40119  
Nevard E. H. 41124  
Newbold B. T. 39603  
Newling W. 40956 II  
Newman E. S. 40456  
Newton J. A. 39983  
Ney E. 39388  
Nguyen An Cu 39771  
Nicholls C. M. 40893  
Nicholls R. V. V. 39526  
Nichols A. A. 41426  
Nicolov N. 40821  
Nieman C. 41353  
Nielsen H. H. 38633  
Nielsen L. E. 42127  
Nienburg H. 40628 II  
Nieth F. 39976  
Niewiadomski T. 40923  
Nijenhuis B. 39802, 39803  
Niketić G. 41356  
Nikitin Y. P. 39067  
Nikolaev G. I. 38901  
Nikšić M. 41354  
Nikulichev A. A. 39461  
Nilova Y. J. 42126  
Nilsen A. 40980  
Nimz E. 40144  
Nishimoto K. 38607  
Nishioka A. 42095  
Nissen und Volk 41070  
Nitta K. 39105  
Nitzsche O. 40310 II  
Niwa K. 38850, 39191  
Noccioli R. 40077  
Nockolds S. R. 39236  
Noffz D. 39807  
Noller H. 39003  
Nomoto O. 39033  
Nonimura S. 39822  
Nordin O. L. 41069 II  
Norman R. S. 41594  
Norris F. A. 41197 II  
Norris K. 39220  
Norton H. W. 41371  
Nosek J. 40096 R  
Notevarp O. 40764 II  
Novak A. F. 41480  
Novák J. 39229  
Novák J. 39918  
Novák M. 39741  
Novelli G. 39266  
Novikov G. I. 39361  
Novy K. 41597  
Nowacki A. 40472  
Nowak G. A. 40841  
Nowlin G. 40643 II  
Nozoe T. 39748  
Null G. 39569  
Nyberg D. D. 39814
- O**
- Oana S. 39258  
Oberlein A. 41909  
Oblad A. G. 41064 II  
Oblicka M. 40338  
Obloj J. 40544  
Obukhova M. B. 39279  
Occhialini E. 41411  
O'Connell W. J. 40088  
O'Connor A. 42116  
O'Connor R. T. 39821  
O'Connor W. F. 39492  
Oda R. 39716  
Odejar D. Y. 40685  
Odincova P. 41128  
Odo K. 39073, 39556, 40269  
Oelsen W. 38873  
Oertel H. 39505  
Oeteren K. A. 40506, 41670  
Oeteren-Panhäuser K. A. 40454  
Ofer S. 38565  
Offutt E. B. 39481 II, 39482 II  
Ogawa M. 39743  
Ogawa S. 38660  
Ogawa T. 39105  
Ogawa T. 41789  
Ogburn F. 40305  
Ogibin Y. N. 39578  
Ohashi K. 41895  
Ohashi S. 39413  
Ohashi T. 39786  
Ohkoshi S. 39081  
Ohi F. 41689  
Ohta G. 41142  
Ohta M. 39688  
Ohya R. 41768  
Oishi K. 40282  
Oishi S. 42149  
Oishi Y. 38709  
Oliwa I. T. 39044  
Oka S. 39403  
Okada F. 42104  
Okada S. 40267  
Okamoto C. 39947  
Okamoto H. 39080  
Okawara M. 39612  
Okaya Y. 38716  
Oki M. 41270  
Oktawiec M. 39441 II  
Okuno H. 39039  
Okuno T. 41661  
Okura T. 39273  
Olive S. 42150  
Oliver W. H. 40673  
Olmsted G. 41881  
Olpin H. C. 42032 II  
Olson G. R. 40002  
Ommott B. J. 41436  
Omori H. 39367  
Ongman H. D. 40068  
Ono K. 41814  
Opik E. J. 39207
- P**
- Paci C. 41477  
Packter A. 39119  
Paddy Reddy S. 38621  
Page F. M. 39624  
Pajević M. 39950  
Pal P. N. 40792  
Paland W. 41469  
Palczewski T. 41877  
Palea R. 40651, 40652  
Pallotta U. 41456  
Pallutz H. 40621 II  
Palm A. 41104 II  
Palmer J. F. 41092 II  
Palmer K. N. 38982  
Panassluk V. D. 39174  
Panayotov I. M. 39631  
Pancharatnam S. 38743  
Panda S. 39032  
Pandya L. J. 39651  
Panin B. V. 39461  
Panzer G. 40332 II  
Papko S. I. 38962  
Papp E. 39297  
Pardo L. L. 42078  
Parham W. E. 39524  
Paris M. 39966  
Parker C. A. 41750  
Parker F. G. 41971  
Parks J. R. 39152  
Parmentier P. 41361  
Parr F. T. 41720  
Parry H. L. 41614 II  
Pascal I. 38965  
Pascaru I. 39444  
Pasedach H. 40576 II, 40848 II, 40849 II  
Pasquon I. 38885  
Passino H. 40562 II  
Pastour P. 39615  
Patani M. J. 39112  
Patchornik A. 39816  
Patel D. K. 39761  
Paterson D. R. 40794  
Pathelger M. 40561 II  
Patschke E. 40499  
Patterson D. 42122  
Patton S. 41422

- Patwardhan N. K. 40352  
Paul G. T. 39949  
Paul H. 41548  
Paul M. A. 38995, 39298  
Pauli O. 41136 II  
Paulik F. 39340  
Paulin A. 41368  
Pavlish A. E. 40518 II  
Paylov A. A. 39281  
Peacock R. D. 39169  
Peal W. J. 39764  
Pearce C. J. 39871  
Pecák V. 39847  
Peck A. G. 41208 II  
Pedersen J. W. 41473  
Peet N. P. 41050 II  
Pegis C. 39026  
Pegorini A. 39965  
Pell G. 40422  
Pekala W. 41952  
Peltzer O. 40280  
Penna S. S. 39010 K  
Pense W. 42069  
Pepinsky R. 38698, 38716  
Peppen J. 39801  
Parlmutter D. D. 39957  
Perona J. J. 39002  
Perricone A. C. 40345  
Perrier D. 40097  
Perrine T. D. 39656  
Perrot J. 41149  
Perrotti E. 39581  
Perrotti G. L. 41365  
Pessal L. 41639 II  
Péter F. 39812  
Peters B. 39286  
Peters H. W. 42026 II  
Peters I. H. 41918  
Peters J. 38777  
Petersen S. 42025 II  
Peterson W. H. 41077 II  
Petertill J. 42019  
Petraşcu S. 41189  
Petříček D. 39741  
Petrov A. A. 39076  
Petrov A. D. 39578  
Petrova M. F. 39768  
Petrov V. 39759—39762  
Petrů F. 39132  
Pettit R. 39521  
Peukert H. 41527  
Pfadt R. E. 40787  
Pflaff F. 38740  
Pflau A. 40024  
Pfleffenberger L. E. 40983  
Pfleger R. 39619, 39626, 39668  
Pfoepfner K. 39587  
Pfundt H. 39325  
Pfuntner R. A. 41594  
Phil D. 41713  
Phillips D. D. 39791  
Phillips I. 41554  
Phillips M. A. 40778  
Phung P. V. 39020  
Planta G. 40910  
Plaux L. 38640  
Piccardi G. 39475  
Pichlmayer H. 40822  
Pickthall J. 40835  
Picone E. G. 40078  
Piehl F. J. 41041  
Pierce L. 38658  
Pietz P. 41432  
Pigott G. 41489  
Pinault R. W. 42006  
Pinch H. L. 38921  
Pines A. N. 40603 II  
Pirner K. 40648  
Pisha T. A. 39683  
Pishawikar S. D. 41448  
Pisiewicz T. 39442  
Pistorius C. W. F. T. 38634  
Pitman A. L. 39051  
Pivovarov V. M. 38639  
Pizzarello R. A. 40809 II  
Pla J. M. 40704  
Plapper J. 42082 II  
Platt J. R. 38806  
Plattner P. A. 39793  
Plieninger H. 40641 II  
Plum N. M. 40480  
Počtová Z. 40504  
Pohlemann H. 40808 II  
Polgar N. 39829  
Pollard A. 41305 K  
Pollard E. B. 40693  
Polovráneanu I. 40666  
Pólyik E. 39407  
Poma-Treccani C. 41365  
Pomerantz R. 41495  
Pominski J. 41228  
Ponomarev V. V. 38827  
Poole F. M. 39940 II  
Poole P. 40407  
Poos L. 39319  
Popescu S. 41327  
Porter J. T. II 39317  
Porter R. S. 38868  
Portnoy K. I. 38918  
Portnoy S. 39647  
Potter F. E. 41422  
Poulsen E. 40480  
Pourbaix M. 39051, 39946  
Pourel E. 38785  
Powers G. W. 41041  
Powers J. W. 39588  
Pozo A. 40704  
Pozza G. 41974  
Prasad D. 40789  
Pratti A. 40284  
Preis H. S. 40021  
Prelog V. 39799  
Preston R. D. 38725, 41124  
Preuss H. 38601  
Prevot A. R. 42021 II  
Prévot J. 42075  
Příbil R. 39356  
Price S. J. W. 38959  
Priewe H. 40648 II  
Prins J. A. 38688  
Prinz I. 41450  
Pritchard G. O. 38958  
Pritchard J. E. 42046 II  
Prober M. 41563  
Probst W. 39613  
Procházka V. 39132  
Procházka Z. 39825  
Proctor B. 41495  
Prod'homme M. 40414  
Profand H. 40845  
Proffitt E. 40813 II  
Proszt J. 39319  
Prupton M. 38776  
Pruvot P. 39450  
Pryke J. M. 39649  
Ptak M. 39121  
Ptushinsky G. G. 39462  
Puçar Z. 39321  
Pucheault J. 39019  
Puppert W. 38865  
Puri B. R. 39087, 39088  
Puri M. L. 40505  
Purnal A. P. 38954  
Püschner H. 39607  
Putnam W. E. 38858  
Putniņa M. 41128  
Pyslak J. 41779  
Pyzel R. 40520 II  
Quattrone C. 40286, 40287, 40293  
Quesnel G. 40874 II  
Quilmosing N. 41131  
R  
Raadsveld C. W. 41410  
Rabechault H. 41318  
Radhakrishnan K. L. 41493  
Radovanović V. 41385  
Rae E. R. 38580  
Raffa L. 39690—39692  
Rafikov S. R. 42130  
Rafter T. A. 39385  
Rahtz D. 39657  
Raichle K. 41700 II  
Rajabathar K. 42066  
Raja Rao M. 38886  
Rall H. T. 40981  
Ramachandra Rao C. N. 39523  
Ramlah N. A. 41220  
Ramaseshan S. 38683  
Ramdohr P. 39214  
Ramella A. 41054 II  
Ramírez-Muñoz J. 39387  
Ramos Córdova M. 41404  
Rampino L. D. 40992  
Rånby B. G. 41825  
Ransburg H. P. 41695 II  
Rao G. V. 38738  
Rapp G. W. 40600 II  
Rapson W. H. 41846  
Rascovski J. 41071 II  
Rassweiler G. M. 39944 II  
Rath H. 41781  
Rauenbusch E. 39505, 39567  
Rauer K. 39626  
Rausch M. 39727  
Rauter H. 40774 II  
Raymond P. 40657  
Raynaud M. 42021 II  
Rayne J. A. 38852  
Rayson H. W. 38904  
Razumovskii A. N. 39359  
Rebello D. 40260  
Redcay A. K. 41073 II  
Reddoch A. H. 38860  
Reddy M. P. 39023  
Redmon B. C. 40579 II  
Reeves L. W. 38623  
Régulier C. 41917  
Regulska H. 40953 II  
Rehsl S. S. 40352  
Reichel I. 40651, 40652  
Reichelt J. 39608  
Reid S. T. 39810  
Reid S. W. 41449  
Reif R. B. 41894  
Reikh V. N. 42170  
Reimers H. 39342, 39343  
Reinhardt F. 39668  
Reinhart W. H. 40111  
Reinhold D. 40732 II  
Reininger H. 39981  
Reis Mayerhoffer C. 41144  
Reistad T. 38715  
Reiter F. W. 38815  
Reitmayer F. 40441 II  
Rektofik Z. 38928  
Remick A. E. 39065  
Remond J. 41648  
Reneberger J. M. 39676  
Renner H. 38628  
Repokis H. 42047 II  
Reppe W. 39532—39534  
Resnick P. 40809 II  
Reumuth H. 41187  
Reusser P. 39799  
Reuter L. 40596 II  
Reuter M. 41629 II  
Reuther K. H. 39419  
Reutov O. A. 39723  
Rexach de Lizarduy M. L. 39387  
Rey M. 40467  
Reynolds M. M. 40770 II  
Reynolds W. B. 41761 II  
Řezáč Z. 39347  
Rhrlich P. 39140  
Rhys J. 41535  
Ricci E. 42078  
Riccoboni L. 39300  
Richard C. W. 41762  
Richards G. N. 41856  
Richardson W. R. 41067 II  
Richely P. 41334  
Richmond J. C. 40436  
Richmond R. G. 40780  
Richter A. 40237 II, 40238 II  
Rick A. W. 41007  
Ricketts C. R. 42185  
Ridi M. 39680  
Ridley B. W. 38589  
Rieche A. 39641—39643  
Ried W. 39684  
Riedel L. 40443 II  
Ries H. B. 40382  
Rieß K. 39837  
Riester O. 40877 II  
Rigamonti R. 41132  
Rimsky A. 38708  
Rinck G. 38865  
Ringpfeil M. 40030  
Rinke H. 40565 II  
Rinne A. Y. E. 41824  
Ripan R. 38539, 39164, 39170  
Ripley G. W. 38725  
Riščá M. 39935  
Rittenhouse J. B. 39999  
Ritter L. 40759 II  
Riva J. P. 40534  
Rivaud A. 40952 II  
Rivera S. 40840  
Rivett F. A. 39982  
Rivetti S. 42024 II  
Rivoire 41316  
Ro R. S. 39494, 39495, 39504  
Roake W. E. 38923  
Roald A. S. 40764 II  
Robertson A. 39635  
Robertson A. V. 39823  
Robertson R. N. 41366  
Robins J. 38624  
Robinson C. F. 39460  
Robinson J. R. 39734  
Robinson R. R. 41407  
Robinson W. E. 40929  
Rochas P. 41782  
Rodrigues Branco J. J. 39227  
Rogers D. T. 41061 II  
Rogers L. E. R. 39220  
Roggendorf W. 40276  
Rogić M. M. 39586  
Rohrlich M. 40653  
Rojka S. 40946 II  
Rolfson S. T. 40714 II  
Romanov V. E. 38594  
Rorig K. J. 40710 II  
Rościszewski P. 42005  
Rose D. 41418—41420  
Rosellus L. 39094  
Rosen A. A. 40037  
Rosen P. 38983  
Rosen S. 41025  
Rosen W. E. 39434  
Rosenberg H. 39727  
Rosenkranz G. 40755 II  
Rosenmund K. W. 39587  
Rosenow E. R. 38911  
Rosnati V. 39607  
Rossetti D. 41021  
Rossi A. 39670  
Rossini F. D. 39474  
Rossner E. 41707 II  
Rostařínska D. 40948 II  
Röth E. 40087  
Roth H. 39138  
Rothe R. 40444 II  
Rothrock J. J. 39006  
Rotsch A. 41329  
Rotter E. 40560 II, 40606 II  
Roubal M. 39347  
Rourke F. M. 38836  
Roy M. M. 40905  
Roy W. R. 41520 II  
Royen P. 38914  
Royen P. 41089 II  
Rozenal S. 42044 II  
Rüb F. 41677  
Rubene V. 41439  
Rubin B. 39139  
Ruckstuhl J. P. 39831  
Rudel H. W. 41061 II  
Rudnicki R. 38988  
Rüdorff W. 38668



- Ruff D. G. 41186  
Ruff W. 40326 II  
Rugg J. S. 41721  
Ruhl K. 40570 II  
Rühle S. 41692  
Ruiz Cruz J. 41733  
Rümens W. 42038 II, 42053  
Runkel R. O. H. 41839  
Ruschig H. 40708 II, 40715 II  
Rusk H. W. 40784  
Rustgi O. P. 38824  
Ruth H. A. 39883 II  
Rutz W. D. 41415  
Ryan D. E. 39302  
Ryan J. P. 39074  
Rybáček L. 38928  
Rybín R. 41162, 41444  
Ryckman D. W. 40041
- S**  
Sabatier G. 39237  
Sabatini G. R. 40688  
Sabo E. F. 39763  
Sacchi F. 40284  
Sachdev H. S. 39686  
Sack K. 40233 II  
Sackmann H. 38575 K  
Saddington A. W. 41244 II  
Sadgopal 40819, 40823  
Sadikova N. V. 39732  
Safford J. A. 41954  
Sailors H. R. 41072 II  
St. John W. M. 41632 II  
St. John W. M. 41633 II  
Saint-Mleux C. 40853 II  
Saito H. 38934  
Saito H. 39009  
Saito N. 38832  
Sakai H. 39212  
Sakhnovsky A. A. 41025  
Sakka S. 40424  
Sakornbut S. S. 41935 II  
Sakurada I. 42110, 42111, 42171  
Sakurai T. 40200  
Salem W. J. 42100  
Salnikova L. G. 39558  
Salvin V. S. 42030 II  
Samek J. 41584  
Sampaio A. 38907  
Sample J. H. 41698 II  
Samsonov G. V. 38918  
Samuels R. M. 41820  
Samuelson O. 39108, 41862  
Sanda V. 39825  
Sandler S. 38960  
Sandoz S. An. 40663  
Sano S. 40650  
Santavý F. 39767  
Santhana Krishnan T. S. 39747  
Santhymire M. 41964  
Sapozhkova L. 41736  
Saraf S. D. 38998  
Sarkanen K. 42182  
Saršunova M. 40699  
Saruya K. 41482
- Sasahara S. 41142  
Sasaki K. 39066  
Sasaki T. 42161  
Sasse W. H. F. 39648, 39649  
Sasvári G. 39857  
Sato H. 39612  
Sato S. 39997  
Satō T. 38816  
Sato T. 38969  
Sato T. 39688  
Sato Y. 39600  
Satoda I. 39673  
Satoh S. 40297  
Satpathy J. M. 40782  
Satta E. 40080  
Sauer L. 41796 II  
Sauers R. R. 39525  
Saumagne P. 38678  
Saunders J. 41340  
Sauvenier H. 40858  
Savi P. 41479  
Saville R. W. 41735  
Savul M. 39230, 39233  
Sawyer C. N. 40041  
Saxena S. C. 38900  
Saylor J. H. 38942  
Scaife J. F. 38933  
Schaaff G. 39305  
Schabiński S. 41115  
Schaeffer G. W. 38871  
Schäfer K. 38815  
Schay G. 38881  
Schay G. 39089  
Scheberstow V. I. 38537  
Scheiber J. 41664  
Scheidt W. 39888 II  
Scheinost K. 42175  
Schenck G. O. 39758, 41134  
Schenk J. 38688  
Schenk W. 40628 II  
Schepp 41351  
Scherer O. 40615 II  
Scherff W. 41929 II  
Schering Corp. 40735  
Scherrer P. 38781  
Schirmer R. 41204 II  
Schlack P. 41617 II, 41630 II  
Schläpfer R. 39793  
Schlegel H. 41541, 41581  
Schlehuber A. M. 41312  
Schleussner C. 40882  
Schliepe W. 41237  
Schmelsser M. 39151  
Schmid E. 38897  
Schmid M. 40661 II  
Schmid W. 38631  
Schmid-Nisoli T. 41994  
Schmidt H. 41872  
Schmidt M. 39384  
Schmidt P. F. 39058  
Schmidt T. 39199  
Schmidt W. 40333 II  
Schmidt-Lomberg H. 40838  
Schmied W. 39362  
Schmitz A. A. 39418  
Schmitz E. 39641—39643  
Schmitz-Du Mont O. 39694
- Schnarr H. 40324 II  
Schneid A. F. 40809 II  
Schneider J. 40393 II  
Schneider P. 41742  
Schneider W. 40332 II  
Schneider W. 40877 II  
Schneider W. G. 38623  
Schnell H. 40565 II  
Schnider O. 39780  
Schnitzler F. A. 40277  
Schober R. 41450  
Schoeder R. 38618  
Scholz J. 40708 II  
Schönberg F. 41423  
Schonken P. 39520  
Schoor A. 40805 II  
Schopflin W. 41549  
Schotte L. 38713  
Schouten C. 40428  
Schradner G. 40799 II, 40801 II  
Schramm M. 39098  
Schreyer R. C. 40588 II  
Schroeder E. 40725 II  
Schromek N. 40370  
Schubert K. 41901  
Schubert M. 39827  
Schubert W. M. 38615, 38624  
Schuerch C. 42182  
Schuetz R. D. 39621  
Schuler R. H. 39021  
Schultz T. H. 41387  
Schultze G. R. 40638 II  
Schulz M. E. 41402, 41427, 41440  
Schulze W. 38946  
Schumacher J. P. 40935  
Schuman R. P. 38836  
Schumann E. 39978  
Schurz J. 42107, 42108  
Schuster C. 42057 II  
Schwamberger E. 40664 II  
Schwartz R. D. 41036  
Schwartzkopff F. E. 41195 II  
Schwarz-Bergkampff E. 40940  
Schwarzenbach G. 39183  
Schwarzkopf O. 41071 II  
Schwarzl F. 38731  
Schweishelmer W. 40109, 40113  
Schweishelmer W. 42070  
Schweizer H. R. 41561  
Schwemberger J. G. 40228 II  
Scogglin B. I. 41078 II  
Scott D. 41522 II  
Scott T. A. 42183  
Seaborg G. T. 39135  
Sebald J. E. 40102 II  
Secrist G. R. 40871 II  
Sedláček B. 41162, 41444  
Sedláček R. 40335  
Seeberger F. 40387  
Seefeldner M. 40576 II, 40848 II, 40849 II  
Seeger A. 38740  
Seeleemann M. 41427  
Segrove H. D. 40407
- Seidemann J. 41237  
Seidl G. 39567  
Seidler C. 40947 II  
Seifert K. 41928 II  
Seifert V. 40013  
Sekerka I. 40013  
Sekido E. 38727  
Sekine T. 39073  
Sellman P. G. 39457  
Semenchenko V. K. 38846  
Semonský M. 39775, 39776  
Sen A. C. 40789  
Sen D. 40937  
Sen Gupta A. B. 41127  
Senti F. R. 40671  
Senti F. R. 42183  
Senz H. 41503  
Serpinskii V. V. 38879  
Serra J. 39412  
Serrini G. 39213  
Seshadri T. R. 39636, 39830  
Šešulka V. 39540  
Sétler C. 39615  
Seufer V. N. 39279  
Severa Z. 39847  
Sewer-Lewandowska B. 41383  
Seymour G. W. 41850  
Sifras J. 40828  
Shabica A. C. 39434  
Shaffer P. A. 39485 II  
Shaffer W. H. 38633  
Shafizadeh F. 39740  
Shamir J. 39182  
Shapter R. E. 39220  
Sharma L. R. 39088  
Sharma M. I. D. 40786  
Sharp F. R. 40982  
Sharpe A. G. 39175  
Shaw L. 39004  
Shaw S. 42026 II  
Shchepkin G. Y. 39461  
Shearer H. T. 41096 II  
Shelyubskii V. I. 38990  
Sheng Shih-hao 38838  
Shepard J. W. 39074  
Sherman R. A. 39852  
Sherwin E. R. 40825  
Shiba T. 39009  
Shibata M. 39173  
Shigeno H. 40007  
Shikhiev I. A. 39711  
Shimamura T. 39601  
Shimanouchi T. 38638  
Shimaoka G. 38722  
Shimizu K. 39549  
Shimizu K. 39864, 40200  
Shimizu M. 41142  
Shimizu Y. 39864  
Shimoji M. 38850  
Shinnobu M. 40417  
Shinoda R. 41883  
Shinsugi E. 42161  
Shirai K. 39073, 39556  
Shiratsuki Y. 39191  
Shiraiya L. V. 38840  
Shishko A. M. 42179  
Shono T. 39716
- Shorr Y. 39805  
Short F. W. 40723 II  
Shreiner S. A. 42134  
Shreir L. L. 39048  
Shroff E. I. 39853  
Shukla R. P. 38672  
Shultz E. B. 40985  
Shultz J. F. 39004  
Shuzui K. 41259  
Shvarts Ya. D. 38880  
Sichrovská I. 41550  
Siegel A. 39584  
Siegelman H. W. 41367  
Siegfried W. 41205 II  
Signer R. 38874  
Sihtola H. 41848  
Sikorski B. 42045  
Sikorski Z. 41485  
Silbermann W. E. 39516  
Sillen L. G. 39159  
Silver S. D. 40111  
Simaoka H. 42161  
Šimek J. 39318  
Simenson L. O. 40889 II  
Simizu S. 41895  
Simmons M. C. 39311  
Simon W. 41100 II, 41104 II  
Simon-Carves, Ltd 40165  
Simoncini A. 42074  
Simons L. 38587  
Simons R. O. 38853  
Simpson W. J. 41026  
Singh B. 39423  
Singh B. 41899  
Singh B. R. 39345  
Singh G. 39088, 39089  
Sinno R. 39224  
Sirhal H. 40385  
Sitek A. 41951  
Skala J. 40995  
Skaperdas G. T. 40529 II  
Skau E. L. 41940  
Skel T. 40019 II  
Skibniewski E. 40397 II  
Skinner R. S. 39676  
Skoda R. E. 40281  
Skrigan A. I. 42179  
Slade F. H. 40186  
Slávik I. 41829  
Slentz L. J. 41811  
Sletnes P. A. 40764 II  
Sletzinger M. 40732 II  
Slezák J. 41942, 41946  
Šliam E. 39679  
Slothouwer F. H. 39444  
Smellie R. H. 39125  
Smid Z. 41976  
Smit W. M. 39337 K  
Smith A. J. 40306  
Smith D. M. 39436  
Smith F. 42178, 42180  
Smith F. H. 38757  
Smith H. L. 41518 II  
Smith H. M. 40981  
Smith J. F. 38851  
Smith L. I. 38625  
Smith R. S. 40111  
Smith R. W. 38769  
Smith R. W. 41832  
Smits F. M. 38736

- 723 II  
42134  
9048  
9853  
8672  
0985  
9004  
59  
38890  
41550  
4  
W. 41367  
1205 II  
74  
848  
045  
1485  
E. 39516  
39159  
40111  
12161  
8  
C. 40889 II  
95  
C. 39311  
1100 II  
Ltd 40105  
42074  
1587  
38853  
41026  
23  
09  
39345  
088, 39608  
24  
385  
1  
5  
T. 40529 II  
41940  
0 II  
E. 40397 II  
39676  
40281  
42179  
40186  
29  
41811  
40764 II  
40732 II  
1942, 41945  
679  
M. 39444  
H. 39125  
76  
39337 K  
40306  
39436  
2178, 42111  
38757  
41518 II  
40981  
38851  
38625  
40111  
38769  
41832  
38736
- Smorigaitė N. 38576 K  
Smrček K. 40013  
Smyth R. D. 41344  
Snead W. K. 39065  
Sneck T. 40478  
Snelling N. J. 39260  
Snyder D. D. 38830  
Snyder J. L. 41852  
Snyder L. R. 39311  
Sobek F. 40494  
Sobotková O. 41461  
Sobuc H. 41785  
Sogolova T. I. 42128  
Sokol B. 41558  
Sokol H. 40761 II  
Sollich R. 41512 II  
Sommer A. 41001  
Sommer G. 40365  
Sommer H. J. 41077 II  
Sommer L. 39373  
Sommer W. 40462  
Sommer A. H. 40649 II  
Sondheimer E. 39804  
Sondheimer F. 39753, 40755  
Sone Y. 42111  
Sonneborn R. 41576  
Sontag H. 41570  
Sorantin H. 40255  
Sorg L. V. 39481 II, 39482 II  
Sorkin E. 40582 II  
Sorm F. 39539, 39562, 39757, 39825  
Sorsa B. 41589  
Southgate P. D. 38739  
Southworth E. 40146  
Soyka G. E. 41887  
Spaccamela Marchetti E. 41132  
Spadaro J. J. 41153, 41228  
Sparrow D. B. 41844  
Specker H. 39323  
Speckman B. W. 41705 II  
Spier J. L. 40605 II  
Spencer R. 41475  
Spialter L. 36507  
Spice J. E. 38955  
Sployn W. J. 40117  
Spiegelberg H. 39793  
Spiers D. B. 39681  
Spigo R. 41681  
Spingler K. 40400 II  
Spitzer E. L. T. M. 39817  
Springall H. D. 38542  
Spurr R. A. 38649  
Srbek F. 40358  
Sreenivas A. 40936  
Srinivasan M. R. 41433  
Sriramadas A. 39228  
Stacey M. 39740  
Stachle H. C. 40872 II  
Stadelmaier H. H. 38893  
Staerker A. 40431, 40432  
Stahmer B. 41517 II  
Stalnier C. 40700  
Stallberg G. 39544  
Stallworthy E. A. 39836  
Stamberg J. 41219
- Standley K. J. 38777  
Staněk J. 39741  
Stanfield K. E. 40929  
Stansbury M. F. 41153  
Stansby M. E. 41489  
Stanton W. R. 42051 II  
Starke H. 39862  
Stark-Mayer C. 39427  
Stastny F. 41585  
Staub H. H. 38814  
Staveley L. A. K. 38859  
Stearle E. W. R. 38958  
Steege J. 41909  
Steel R. J. 40687  
Stefanović R. 41375  
Stegerhoek L. J. 39717  
Stegmann G. 41821  
Stegmüller F. 38752  
Stein L. 40715 II  
Steinberg M. P. 41371  
Steinmann A. 38781  
Steiner E. H. 41339  
Steiner H. 39362  
Stelzner R. W. 39469  
Stemp L. 41691  
Stepanova N. D. 39731  
Stephen W. I. 39294  
Stephenson C. B. 39201  
Stern J. A. 41484  
Sterne F. E. 41330  
Sternhell S. 40897  
Stessun A. 40621  
Stevens C. L. 39609  
Stevens T. S. 38542  
Stevenson A. C. 41721  
Stevenson L. 41882  
Stewart D. 40803 II, 40804 II  
Stewart J. W. 42041 II  
Stichnoth O. 40609 II  
Stillingfleet J. V. 40074  
Stipanits P. 39714  
Stirton A. J. 41179  
Stockman L. 41847  
Stoddart C. T. H. 38997  
Stokinger H. E. 40111  
Stoll B. 39144  
Stoll W. 40795 II  
Stone A. 40373  
Stonehill H. I. 38629  
Straberger F. 39658  
Straschill M. 40278  
Strating J. 39506  
Streckebach E. 41631 II  
Strecker E. 39819  
Streitzig H. 42108  
Strøm K. 39283  
Strom R. 38960  
Štrouf O. 39655  
Strub C. 42068, 42077  
Strzelba H. 41651  
Stuart-Webb I. A. 39759, 39760, 39761  
Stuchlik H. 40052  
Stumpf H. 38750  
Sturges R. A. 41698 II  
Sturgis B. M. 41018  
Štursa M. 41976  
Stuskey B. N. 40825  
Stutchbury J. E. 38973  
Stutz E. 39106
- Subramaniam A. P. 39225  
Sugár E. 39297  
Sugawara S. 38816  
Sugden T. M. 38980  
Sugi J. 39864, 40200  
Sugino K. 39073, 39556, 40269  
Sugita M. 38843  
Suglura Y. 39205  
Suito E. 38727  
Sulc J. 41435  
Sulich J. 40879 II  
Sulich J. 40881 II  
Sullivan A. P. 39942  
Sullivan C. J. 39219  
Sumarokova N. V. 39133  
Sumino T. 41430  
Sundaresan V. 39636  
Sundermann H. 39055  
Suner F. 40704  
Supercanu C. 39231  
Surewicz W. 41834, 41836  
Sursur J. M. 39546  
Suryanarayana C. V. 39845  
Süs-O. 40880 II  
Sutherland G. K. 41731  
Suzuki H. 39273  
Suzuki M. 39644  
Suzuki N. 39712  
Suzuki S. 41895, 42155  
Suzuki T. 38771  
Suzuki T. 39226  
Suzuki T. 39786  
Swanson A. M. 41395  
Swanson J. W. 41904  
Swars K. 38914  
Sweeney W. A. 38615  
Switzer W. C. 41081 II  
Świętosławski W. 40948 II  
Swikert M. A. 41034  
Swyter 40351  
Sydow H. 41631 II  
Sykut K. 39425, 39435  
Symonds G. H. 41016  
Symons G. E. 40023  
Symons J. M. 40023  
Szabo A. 40038  
Szabo J. L. 40712 II  
Szántó I. 38687  
Szczepański Z. 40472  
Szczerba M. 40055  
Szczeny Turski J. 42034 II  
Szekely I. 39056  
Szekeres L. 39293, 39297  
Szelke M. 39818  
Szeplaky M. 41167  
Szikora G. 39375  
Szmaj E. 40116  
Szmant H. H. 39689  
Szokowa C. 41834  
Szpakowska J. 40934  
Szucht E. 41786  
Szwarc M. 38613  
Szwarsztajn E. 41805, 41874  
Szye-Lewanska K. 38656
- T  
Tabachnick H. 40398 II  
Tachi I. 41116, 41857  
Taft G. H. 41552  
Taft W. K. 41734  
Tagaya M. 39948  
Talts S. Z. 39650  
Tajima O. 41259  
Takács K. 40107  
Takahashi A. 42152  
Takahashi J. 41270  
Takahashi K. 39258  
Takahashi M. 41785  
Takahashi N. 39789  
Takahashi T. 42058  
Takashima S. 40204  
Takatori M. 39645  
Takatsuka C. 41838  
Takayama Y. 39413  
Takewell R. B. 41082 II  
Taki S. 39413  
Takubo K. 41114  
Tallay J. A. 41755  
Tallay L. 41755 II  
Talapatra S. K. H. 39774  
Tallat-Erben M. 38953  
Talliss H. C. H. 41774  
Talmey P. 40331 II  
Talsky G. 39384  
Tamelen E. E. 39746  
Tamsma A. F. 41437  
Tanabe K. 39750  
Tanaka K. 38799  
Tanaka S. 42148  
Tanaka T. 39374  
Taneja J. D. 41226  
Tang Au-chin 42144  
Tani M. E. 38710  
Taniguchi M. 39009  
Tanner K. 41567  
Tarama K. 39009  
Tarassuk N. P. 41437  
Tarbell D. S. 38965  
Tarköy N. 39184  
Tarzwell C. M. 40033  
Tatievskaia E. P. 40214  
Tatum G. B. 40376  
Täufel K. 41221, 41345  
Taul H. 39806  
Taurel L. 38785  
Tauro C. S. 39652  
Tavaszy L. 39430  
Taylor H. L. 40330 II  
Taylor K. M. 40591 II  
Taylor M. C. 40313 II  
Technau G. 41136 II  
Teeters W. O. 40562 II  
Teichert M. 40705  
Teirlinck M. 38823  
Telesz L. A. 41961  
Templa M. A. 41131  
Teranishi S. 39009  
Tessier H. 41418, 41419  
Tessmer E. 41329  
Teuber W. 39754  
Thakor V. M. 39639  
Ther L. 40715 II  
Thews W. A. 39675  
Thibadeau A. T. 40277  
Thiel M. 39685  
Thieme J. 39921
- Thiesmeyer L. R. 41803  
Thodos G. 39002  
Thomas G. H. 40747 II  
Thomas J. D. 40783  
Thomas W. M. 41637 II  
Thomassin F. 38785  
Thompson C. J. 40981  
Thompson D. D. 38666  
Thompson J. 39956  
Thompson W. C. 39958  
Thompson W. E. 41076 II  
Thomson J. A. 40693  
Thomson R. E. S. 39810  
Thoreau J. 39249  
Thormer J. 39527  
Thorpe P. L. 40412  
Thorstensen T. C. 42063  
Thurston E. F. 40065  
Tichá A. 41162, 41444  
Tiege-Robinet S. 40700  
Tien Shu-jue 38838  
Tillak B. D. 39651  
Timblin L. O. 40045  
Timell T. E. 41852, 41853  
Timmermans F. D. 42052 II  
Ting Yu 38598  
Tiniakova E. I. 42170  
Tipson R. S. 39809  
Tiruvenganna Rao P. 38621  
Titani T. 39408  
Tjomsland O. 38714  
Toba K. 38632, 39449  
Tobolsky A. V. 41526, 42158  
Tochi T. 41482  
Todd M. 41849  
Todo N. 39009  
Tokunaga M. 39264  
Tolmachev G. M. 38840  
Tomimatsu Y. 39552  
Tomita M. 39600  
Tomiyama T. 41484  
Tomoda Y. 40864  
Tömörkény E. 39818  
Tonani F. 39213  
Tong L. S. 39849  
Toohy V. P. 39434  
Topchiev A. V. 39710  
Torkar K. 38935  
Torner Ochoa J. 42076  
Török F. 42164  
Török T. 39375  
Torricelli G. 41171, 41644, 41694  
Tourtellotte D. 40763 II  
Towne C. C. 41094 II  
Toyama K. 41482  
Tracey M. V. 42184  
Traub E. 40450 II  
Trauffer W. 40474  
Traynard P. 41837  
Trehan Y. N. 38867  
Treibs W. 39527, 39566, 39628  
Trevan D. J. 39478  
Tribalat 40247 II  
Trieschmann H. G. 40596 II  
Trietsch F. K. 41557



- Trikha S. K. 38824  
 Trivedi A. K. M. 39112  
 Troeng S. 41137  
 Trofimova V. I. 42126  
 Trojánek J. 39536, 39664  
 Trojer F. 38913  
 Trommer C. R. 42013  
 Troparesky A. 39784  
 Trotman-Dickenson A. F. 38959  
 Troyan J. E. 41633 II  
 Truesdale G. A. 38932  
 Truitt P. 39671  
 Tryggveson F. 41313  
 Tsai Lin-sheng 38838  
 Tsaiptouros A. 41369  
 Tschakert H. E. 41173  
 Tsetlin B. L. 42130  
 Tsiklis D. S. 38880  
 Tsuchida R. 38611  
 Tsuchiya R. 39039  
 Tsuda K. 39750, 39778  
 Tsuda Y. 41778  
 Tsukada T. 41661  
 Tsunoo G. 41142  
 Tsuzuki T. 38875  
 Tuchel N. 40674  
 Tucker C. M. 41632 II  
 Tugarinov A. I. 39244  
 Tulagin U. 40878 II  
 Tully G. R. 41244 II  
 Turco T. A. 41643  
 Turekian K. K. 39275, 39391  
 Turkeltaub N. M. 39101  
 Turner J. F. 38589  
 Turney T. A. 39579  
 Turno Rotini O. 41269  
 Turnowska-Rubaszewska W. 39426  
 Tutorskii I. 41736  
 Tuzi Y. 39080  
 Twellenkamp W. 40327 II  
 Twells R. 40430  
 Tyas R. H. 39397  
 Tyuzyo K. 38821
- U
- Uchida H. 39001, 39009  
 Ufer H. 41618 II  
 Ueda H. 38805  
 Ueda T. 39725  
 Ueno K. 38655  
 Ugi I. 39505  
 Ujhelyi S. 38808  
 Ulbricht K. 41686  
 Ulrich R. 41368  
 Umezawa S. 39794  
 Ungar C. 42068  
 Uno S. 39403  
 Urabe N. 39064  
 Uraneck C. A. 41632 II, 41633 II  
 Urbánski T. 38656  
 Uechmann C. 41933 II  
 Utsumi Y. 41789
- V
- Váhala J. 39092  
 Vajta L. 41004  
 Valcavi U. 39606  
 Valeriu A. 39444  
 Vámos E. 40994  
 Vanderhoff J. W. 41652  
 Van Dormael A. 42153  
 Van Etten C. H. 40671  
 Van Poucke R. 39299  
 Van Riet R. 38642  
 Van Wambeke L. 39215  
 Van Wazer J. R. 39152  
 Varadi P. F. 39456  
 Varga J. 40915  
 Varga J. 40970  
 Varsányi G. 38881  
 Varsányi G. 39812  
 Vas K. 41391  
 Vašátko J. 41223  
 Vastlescu V. 40583 II  
 Vavřin F. 40494  
 Varinecz G. 41236  
 Vawter J. E. 41696 II  
 Večerek B. 39477  
 Večerková J. 39477  
 Vedder W. O. 40141  
 Veiss A. 38758  
 Velhuis M. K. 41389  
 Veljković S. R. 39025  
 Venkatachalam P. S. 42060  
 Venkataramani B. 39636  
 Venkata Rao C. 38883, 38884, 38886  
 Venkatesan K. 38683  
 Venkatesan V. K. 38945  
 Venrentergem O. 41499  
 Verghese J. 39747  
 Verkage P. E. 39717  
 Verma J. P. 38652  
 Vermilyea D. A. 39057  
 Verrien J. P. 41037  
 Verzele M. 39752  
 Vest R. W. 38851  
 Viarengo M. 41160  
 Vickery R. C. 38703, 40335  
 Vicovalská H. 42014  
 Victor J. 40455  
 Vierling D. E. 40257  
 Vig O. P. 39629  
 Vigdorovitch V. N. 38902  
 Vila L. 38605  
 Ville A. 39519  
 Vincent D. L. 41827  
 Vincent H. C. 40769 II  
 Vinogradov A. P. 39203  
 Vinogradova S. V. 39595, 39596  
 Vit J. 39132  
 Vivario R. 41300  
 Vix H. L. E. 41228  
 Vodák V. 40347  
 Vodar B. 38817  
 Vodehnal J. 39295  
 Voeltzel M. J. 39455  
 Voge H. H. 39005  
 Vogel M. 39727  
 Vogel R. 38917  
 Vogt H. C. 39676  
 Voigt J. 41536  
 Voynovitch I. A. 39392  
 Volt H. 41204 II  
 Volkevich S. A. 38879  
 Volutsky S. S. 42137  
 Volková V. 40694, 40695  
 Volland H. 41568  
 Vollrath K. 40332 II  
 Volpin M. E. 39522  
 Voluntaru A. 41175  
 Vorlíček J. 40013  
 Voronkov M. G. 39706  
 Vossius V. 39505  
 Voßkuhler H. 39952  
 Votava Z. 39775  
 Vrbík J. 42040 II  
 Vries H. 38828  
 Vujanovic V. 39254  
 Vyroubal C. 39092
- W
- Wachi Y. 38686  
 Wachter A. 40019 II  
 Wachtters L. H. J. 38688  
 Wada K. 42065  
 Wada T. 39191  
 Waddington T. C. 38986  
 Wade R. 39808  
 Wagener J. S. 39471  
 Waggoner J. 38633  
 Wagner C. 38869  
 Wagner E. B. 39469  
 Wagner E. L. 38645  
 Wagner G. 39742  
 Wagner G. H. 41622 II—41624 II  
 Wagner H. 40708 II  
 Wagner J. B. 38869  
 Wagner-Jauregg T. 39437  
 Wahlster M. 39377  
 Walsvisz J. M. 39801—39803  
 Walikus C. J. 42048 II  
 Waksmundzki A. 39429  
 Waldmann K. 39619  
 Walla J. S. 39585  
 Walker G. T. 40834, 40844  
 Walker P. G. 39828  
 Walker R. E. 38983  
 Walker W. D. 41025  
 Wall W. 40781  
 Wallace P. R. 38787  
 Wallenberg F. T. 39492  
 Walling C. T. 41199 II  
 Walls I. M. S. 41969  
 Walter L. 39924, 41865  
 Walter W. G. 41471  
 Walton H. F. 39216  
 Walzholz G. 41427  
 Waněk W. 39141  
 Wang K. 39365  
 Wang Hsueh-sung, 39851  
 Wapler D. 41685  
 Ward I. M. 42122, 42172  
 Waring C. L. 39211  
 Washimi K. 41785  
 Wasilewski R. 41121  
 Wasson R. L. 39590  
 Watanabe S. 39239  
 Watanabi T. 41321  
 Waterman H. 38667  
 Watkins C. H. 41052 II  
 Watson F. J. 41105-II  
 Watson M. A. 41471  
 Watson T. R. 39765  
 Weaver T. D. 39954  
 Weaver W. M. 39588  
 Webb K. R. 38542  
 Weber F. 41973  
 Weber G. R. 39902 II  
 Weber H. 39939 II  
 Weber H. M. 41703 II  
 Weber K. 41753  
 Wedemeyer K. 40800 II  
 Weech A. A. 38533  
 Weeks R. A. 38766  
 Weger B. 41386  
 Wegler R. 40798 II  
 Wehber P. 39349  
 Weibel M. 39221  
 Weichelt C. 41872  
 Weiner J. R. 39139  
 Weiner R. 39388, 40300  
 Weintritt D. J. 40345  
 Weir C. D. 40063  
 Weir P. 40046  
 Weisblat D. I. 40714 II  
 Weisel G. 42139  
 Weisenborn F. L. 39771  
 Weiss M. J. 39820  
 Weissberg J. S. 41102 II  
 Weisz E. 39818  
 Weisz P. B. 39487 II, 40263 II  
 Weitbrecht W. 40399 II  
 Weitkamp A. W. 41099 II  
 Wei Yung-Kang 39180  
 Well J. K. 41179  
 Weller E. F. 39944 II  
 Welling M. S. 41565  
 Wellmar S. 42055 II  
 Welsh H. L. 38593  
 Wende A. 41525  
 Wendlandt W. W. 39308  
 Wendolkowski W. S. 38919  
 Wenner W. 39622  
 Wenograd J. 38649  
 Wenzel F. W. 41382  
 Wernberg N. E. 41462  
 Werner G. 40880 II  
 Wertz J. E. 38766  
 West T. S. 39185, 39351  
 Wester A. 39989  
 Westheimer F. H. 39790  
 Westphal W. 41414  
 Westrum E. F. 38857  
 Wet J. F. 38691  
 Wetterneck N. 41668  
 Wettlauffer W. 40880 II  
 Wetzig J. 41432  
 Weychert G. 40465  
 Whalley M. 39681  
 Whalley W. B. 39635  
 Wheeler T. S. 39826  
 Whewell C. S. 42002  
 White C. A. 40473  
 White J. C. 38725  
 White P. T. 39296  
 Whitehead K. P. 40112  
 Whitehead W. 40888 II  
 Whitham G. H. 39542, 39563  
 Whiting M. C. 39542, 39563  
 Whitnall C. H. 41395, 41415  
 Whitney R. Mc L. 41395, 41409  
 Whittenberger E. J. 38911  
 Wiberg E. 39148  
 Wildmark G. 39745  
 Wiedeman K. 41471  
 Wiegand H. 39976  
 Wierzbicki A. 41911  
 Wies C. 41060 II  
 Wilo O. A. 40863  
 Wijnogst H. C. J. 41342  
 Wildi B. S. 40556 II  
 Wileman W. 41556  
 Wiley R. H. 39634  
 Wilhelm H. 39443  
 Wilhelm H. A. 40175 II  
 Wilkendorf E. 40396 II  
 Wilkinson J. F. G. 39236  
 Willems P. 41638  
 Willi A. V. 39034, 39036  
 William G. H. 39572  
 Williams A. J. 39015  
 Williams A. R. 39557  
 Williams B. M. 40815 II  
 Williams E. H. 41243 II  
 Williams H. B. 38570  
 Williams H. E. 40763 II  
 Williams J. F. 39991  
 Williams L. R. 40433  
 Williams P. C. 39478  
 Williams P. H. 41098  
 Williams R. E. 39769  
 Williams R. J. P. 38610  
 Williams R. R. 39017  
 Williamson D. M. 39759, 39761  
 Williamson M. 40675  
 Willig P. 41707 II  
 Wilshire H. G. 39259  
 Wilksa S. 39190  
 Wilson C. L. 38542  
 Wilson C. O. 39614  
 Wilson E. L. 39903 II  
 Wilson M. K. 38636  
 Wilson R. E. 39955  
 Wilster G. H. 41447  
 Wiltshire W. A. 41885  
 Wimmer J. 40578 II  
 Winans R. R. 41573  
 Windisch H. 40273  
 Winitz M. 39808  
 Winkl J. H. 40368  
 Winkhaus G. 38877  
 Winkler H. W. 41027  
 Wintringham J. S. 41085 II  
 Winward A. 40982  
 Wrsching F. 41683  
 Wise J. T. 41932 II  
 Witlin B. 41344  
 Witt H. T. 39014  
 Wittenberg W. S. 40860  
 Wittenberger W. 39877  
 Wittenberger W. 40663  
 Wittig F. E. 38872  
 Wittig G. 39509  
 Wöhl E. 40386  
 Wohnsiedler H. P. 41637 II  
 Wojciechowski F. 41987  
 Wojcik S. 42049 II  
 Wolcott N. M. 38786

# Указатель держателей патентов

Wolf 40711 II  
 Wolf C. 41328  
 Wolf C. N. 40810 II  
 Wolf F. 40559 II  
 Wolf K. L. 39109 K  
 Wolf W. P. 38790  
 Wolfe H. J. 41690  
 Wolfe R. 38767  
 Wolff J. P. 41147  
 Wöllner J. 40577 II  
 Wondratschek H. 38707  
 Wood D. L. 38989  
 Wood E. G. 39810  
 Wood F. M. 39671  
 Wood W. A. 39045  
 Woodruff S. A. 41117  
 Woods B. M. 39438  
 Woods G. F. 40747 II  
 Woods J. 38767  
 Woods J. M. 41835  
 Woodward A. E. 42169  
 Woolrich P. F. 40125  
 Worel H. 38935  
 Wortman R. 39082  
 Wotiz J. H. 38654  
 Wright C. D. 39524  
 Wright S. E. 39765  
 Wroński W. 42035 II  
 Wu S. M. 41240

Wuergler J. 40661 II  
 Wulfert K. 40110  
 Wulfken H. 41039  
 Wultsch F. 41901  
 Wurbs A. 40311 II  
 Wyart J. 39237

## Y

Yagi K. 39789  
 Yagi N. 41430  
 Yagüe Gil A. 42076  
 Yakel H. L. 38692  
 Yamada K. 41270  
 Yamaguchi H. 39695  
 Yamaguchi S. 38723  
 Yamaguchi T. 42147  
 Yamamoto D. 39256  
 Yamamoto Y. 42104  
 Yamane K. 40297  
 Yamaoka A. 42104  
 Yamashita Y. 39601  
 Yamauchi T. 39599  
 Yamazaki I. 42152  
 Yamazaki M. 38604  
 Yano T. 41270  
 Yarrington R. M. 38856  
 Yasuda H. 39786  
 Yasui H. 40921

Yasui T. 39009  
 Yasukochi K. 39064  
 Yatirajam V. 39286  
 Yeddanapalli L. M.  
 39747  
 Yim E. W. 39043  
 Yoker D. F. 40547  
 Yokota H. 39009  
 Yokoyama R. 41682  
 Yonezawa Y. 41886  
 York E. R. 40603 II  
 Yoshida N. 39673  
 Yoshida S. 38724  
 Yoshimura Y. 39616  
 Yoshino H. 40007  
 Yoshioka T. 41772,  
 42106  
 Yoshizaki O. 42171  
 Youde P. G. 41554  
 Young A. J. 39910  
 Young D. W. 41106 II,  
 41110 II  
 Young R. S. 39971  
 Young S. H. A. 41580  
 Younger F. C. 41098 II  
 Yowell H. L. 40814 II  
 Yusa M. 39123

## Z

38735, 39101  
 Ziegler G. 40859  
 Ziegler H. 40656  
 Ziegler K. 39696,  
 40561 II, 42160  
 Ziegler W. M. 40768 II  
 Ziesseckl K. H. 40997  
 Zikán V. 39775  
 Zilahi M. 41939  
 Zilvar V. 41578  
 Zima O. 40805 II  
 Zimmerman P. W. 41492  
 Zobel F. 40602 II  
 Zoubov N. 39051  
 Zsako I. 39170  
 Zsigmond B. 40909  
 Zuber N. 39865  
 Zubov P. I. 42134  
 Zubrańska W. 41863  
 Zühlke P. 38873  
 Zurakowski S. 40183  
 Zutshi N. L. 40819,  
 40823  
 Znovař V. 41597  
 Zwennis W. C. M. 39801  
 Zwicker U. 38905  
 Zykov S. I. 39244  
 A. Zyska B. 41123

# УКАЗАТЕЛЬ ДЕРЖАТЕЛЕЙ ПАТЕНТОВ

Abbott Labs 40649, 40769  
 AB Fullmänen 403C9  
 AB Separator 42022  
 AB Svenska Flakfabriken,  
 42055  
 Agfa Akt. Ges. für Photofab-  
 rikation 40876, 40877  
 Alrofilter S. A. 39882  
 Air Reduction Co., Inc. 41602  
 Akt. Ges. der Gerresheimer  
 Glashüttenwerke vorm. Ferd.  
 Heye. 40443  
 Albert K. 40394  
 Allgemeine Kunstzijde Unie  
 N. V. 41801  
 Allgemeine Holzimprägnierung  
 Dr. Wolman G. m. b. H.  
 40802  
 Allied Chemical & Dye Corp.  
 40612  
 American Aluminum Co. 40320  
 American Brake Shoe Co.  
 40322  
 American Can Co. 41757  
 American Celanese Corp.  
 39939, 40888, 42030  
 American Cyanamid Co. 40398,  
 40647, 40729, 40748, 40759,  
 40761, 40768, 41637  
 American Home Products  
 Corp. 40712  
 American Radio Corp. 41639  
 American Viscose Corp. 41800  
 Anderson-Prichard Oil Corp.  
 41078  
 Arminius-Maschinenbau Arndt  
 & Brinkmann 39890

Armstrong Cork Co. 41636  
 Aschaffenburg Zellstoffwer-  
 ke Akt. Ges. 40731  
 Badische Anilin & Soda-Fab-  
 rik Akt. Ges. 39896, 40235,  
 40558, 40560, 40566, 40567,  
 40570, 40572, 40576, 40581,  
 40585, 40587, 40596, 40606,  
 40609, 40628, 40808, 40848,  
 40849, 41100, 41103, 41104,  
 41618, 42038, 42053, 42057,  
 42081, 42086  
 Bähni F. J. 41519  
 Bailey Meter Co. 39942  
 Basic, Inc. 40518  
 Bayerische Berg-Hütten und  
 Salzwerke Akt.-Ges. 40945  
 Ben L. Sarett 41522  
 Bergwerksgesellschaft Hi-  
 bernia Akt. Ges. 40646  
 Björkman E. B. 40449  
 Blasberg Friedr., G. m. b. H.  
 40324  
 Blaw-Knox Co. 41508  
 Bobingen Akt. Ges. 41630  
 Bocognano R. J. 39900  
 Böhme Fettchemie G. m. b.  
 H. 40598, 40599, 42082  
 Booth M. A. 40519  
 Brann L. 40771  
 Bremer R. C. 41242  
 Bristol Lab. Inc. 40758  
 British Nylon Spinners Ltd.  
 42026  
 British Petroleum Co. Ltd.  
 41083

Californian Standard Oil Co.  
 39901  
 California Research Corp.  
 41057, 41087  
 Canadian Aluminum Co., Ltd.  
 40239  
 Care J. 41306  
 Cascades Plywood Corp. 41933  
 Cassella Farbwerke Mainkur  
 Akt. Ges. 40664, 42031  
 Centre National de la Recher-  
 che Scientifique 40247  
 Charles B., Knox Gelatine  
 Co., Inc. 40763  
 Chas Pfizer & Co., Inc. 40754,  
 40760  
 Chemische Fabrik Grünau  
 Akt. Ges. 42056  
 Chemische Werke Hüls Akt.  
 Ges. 40310, 40602  
 Chemstrand Corp. 41611,  
 41613, 42048  
 Chertkof J. O. 40522  
 Chinolin Gyogyszer-es Vegyes-  
 zeti Termekek Gyara R. T.  
 40711  
 Ciba Soc. Anon. 40659, 40661  
 Cie Générale de Construction  
 de Fours et M. Jean Gilly  
 41055  
 Cie Générale de Construction  
 de Fours et M. Jean-Henri-  
 François Cassan 41065  
 Claussnitzer J. 40328  
 Clayton B. 41196  
 Clermont Bonte et Fils 42027

Cluett, Peabody & Co., Inc.  
 42054  
 Cochran Corp. 40102  
 Colgate-Palmolive Co. 40569  
 Columbian Carbon Co. 41081  
 Columbia-Southern Chemical  
 Corp. 40395  
 Commonwealth Engineering  
 Co. of Ohio 42050  
 Connecticut Hard Rubber Co.  
 41628  
 Consolidated Electrodynamics  
 Corp. 39485  
 Corn Products Refining Co.  
 41243  
 Courdoul 40156  
 Coutor C. 41198  
 Crown Zellerbach Corp. 41704  
 Deering Milliken Research  
 Corp. 42047  
 Dehydag Deutsche Hydrier-  
 werke G. m. b. H. 40018  
 Deutsche Erdöl Akt. Ges.  
 41631  
 Deutsche Gold und Silber-  
 Scheideanstalt vormals Roes-  
 sler 40230, 40393, 41934  
 Deutsche Hydrierwerke G. m.  
 b. H. 41111  
 Deutsche Solvay-Werke G. m.  
 b. H. 40568  
 Dove L. P. 40521  
 Dow Chemical Co. 40811,  
 40815, 40816, 40631, 40803,  
 40804, 40889, 41612  
 Dow Corning Corp. 40605,  
 41621, 41627



- Du Pont de Nemours E. I. and Co. 40228, 40452, 40588, 40610, 40629, 40630, 40817, 41091, 41608, 41610, 41706, 42039
- Eastman Kodak Co. 40593, 40871, 40872, 41201
- Elechem Corp. 40319
- Emte W. 40620
- Erim 40950
- Esso Research & Engineering Co. 40814, 41050, 41051, 41061, 41068, 41096, 41102, 41106, 41108, 41110, 41113
- Etat Français Direction des Poudres 40887
- Ethyl Corp. 40234, 40810, 41085, 41086
- Ets Emile Degremont et Roger Levie et Paul Croce Spinelli 40098
- Ets Neyrpic 39904
- Farbenfabriken Bayer Akt. Ges. 40565, 40580, 40622, 40660, 40721, 40798—40801, 41093, 41136, 41609, 41626, 41697, 41700, 42025
- Farbenfabrik Wolfen 40101, 40237, 40238, 40559
- Farbwerke Hoechst Akt. Ges. vormals Meister Lucius & Brüning 40312, 40586, 40614, 40616, 40624, 40708, 40715, 40797, 41203, 41204, 41617, 41629
- Farmaceutici Italia Soc. Anon. 40706
- Firman Fritz Scheibler 39888
- Freitag F. E. 41088
- Froquet L. 41521
- Fuller Co. 39906
- Gardner Board and Carton Co. 41937
- Geigy J. R. Akt. Ges. 40662, 40665, 40795, 41206
- General American Transportation Corp. 40331
- General Aniline & Film Corp. 40632, 40878, 40879, 40881, 41702
- General Electric Co. 39484, 40555
- General Foods Corp. 41513
- General Motors Corp. 39944, 41090
- Gesellschaft für Lindes Eismaschinen Akt. Ges. 40951
- Gillette Industries Ltd. 40850
- Glaxo Lab. Ltd. 40747
- Glidden Co. 40749, 40750
- Goodrich B. F. Co. 41755
- Gulf Oil Corp. 41073
- Gulf Research & Development Co. 40574
- Hankison Corp. 39941
- Harder B. 40246
- Hardinge Co. Inc. 40391
- Hardt A. 41509
- Hartford National Bank and Trust Co. 41705
- Heat. and Control, Inc. 41704
- National Lean Co. 40390
- Henglein F. 40627
- Henkel & Cie G. m. b. H. 41929
- Hennig K. 41308
- Herts Pharmaceuticals, Ltd. 40713
- Hildebrand R. 40400
- Hoffmann-La Roche Inc. 40642
- Houdry Process Corp. 41056, 41064
- Huber J. M. Corp. 41082
- Huet A. 39892
- Hughes A. D. 39885
- Imhausen & Co., ges. 40625
- Imperial Chemical Inds, Ltd. 40720
- Industries Chimiques de Villeurbienne 41112
- Institut Chemil Ogołnej 40948
- Instituto Llorente 42088
- Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla 40953
- Instytut Materiałów Ogniotrwałych 40401
- Instytut Metall Niezelaznych 39441
- Instytut Włókiennictwa 42042, 42044, 42035
- Interchemical Corp. 40809
- Inventa Akt. Ges. 41802
- Inwalidzka Spółdzielnia Papiernicza im F. Dzierzynskiego 40397
- Jefferson Lake Sulphur Co. 41079
- Jenaer Glaswerk Schott & Gen. 40441
- Jones H. E. 41511
- Kali-Chemie Akt. Ges. 40604, 41625
- Kalle & Co. Akt. Ges. 40880
- Kampschulte W. & Cie 40323
- Kellogg M. W. Co. 40529, 40562
- Kennedy J. E. 40516
- Keramische Industrie-Bedarfs-Kom. Ges. Paul Gatzke 40402
- Kindt-Collins Co. 41205
- K. N. H. Corp. 41615
- Knoll Akt. Ges. Chemische Fabriken 40617, 40641
- Kodak Ltd. 40875
- Kondima-Werk Engelhardt & Heiden 41514
- Kozma M. 40523
- Kristian J. S. 42084
- Kuntz C. 41704
- Lab Kolorystyczne 42033
- L'Air Liquide Soc. Anon. pour l'Etude et Exploitation des Procédés Claude G. 40806
- Lay H. W. & Co., Inc. 41518
- Leitz E. G. m. b. H. 40446, 40873
- Leuna-Werke «Walter Ulbricht» 41202
- Lever Brothers Co. 41199
- Levitt L. S. 40640
- Lindenmeyer J. 42052
- Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken Akt. Ges. 40582
- Lonza-Werke Elektrochemische Fabriken G. m. b. H. 40442
- Lord A. M. 40262
- Mannesmann Akt. Ges. 40451
- Marco Dachs L. 41764
- Mathieson Alkali Works 40313
- May & Baket Ltd. 40709
- Merck & Co., Inc. 40730, 40732, 40767
- Merck E., Offene Handelsgesellschaft 40805
- Metallges. Akt. Ges. 39895, 40852, 41089
- Microcyclomat Co. 39907
- Miel G. 40316
- Minerals & Chemicals Corp. of America 39899
- Minute Maid Corp. 41520
- Miofiltre Séva (Soc. d'Exploitation et de Vente d'Automobiles et Accessoires) 40157
- Monsanto Chemical Co. 40242, 40556, 40591, 40634, 41092, 41101, 41604, 41759, 41935, 42041
- Montebello P. L. 40883
- Müller E. 40607, 40608
- National Aluminate Corp. 40020
- National Cylinder Gas. Co. 41927
- National Distillers Products Corp. 40579
- National Gypsum Co. 42087
- National Starch Products Inc. 41607
- National Tank Co. 39886, 41080
- Nederlandse Centrale Organisatie voor Toegepastnatuurwetenschappelijk Onderzoek 40314
- Nichols Engineering and Research Corp. 39884, 39887
- Noble und Thorl g. m. b. H. 41125
- North Thames Gas Board 40956
- Notevarp O. 40764
- Nuodex Products Co., Inc. 40812
- N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij 41109
- N. V. Onderzoekingsinstituut Research 41798
- N. V. Polypress I. O. 41635
- Pacific Foundry Co., Ltd. 39883
- Pallutz H. 40621
- Parke, Davis & Co. 40723
- Patterson Foundry & Machine Co. 39891
- Peck's Products Co. 41208
- Pfizer C. Co. Inc. 40734, 40736
- Philco Corp. 40259
- Phillips Petroleum Co. 40643, 41072, 41075, 41084, 41632, 41633, 41761, 42046
- Pista Soc. Anon. 40103, 40106
- Pittsburgh Coke & Chemical Co. 41241
- Pittsburgh Plate Glass Co. 40448, 40724
- Polymer Co. 41640
- Proft E. 40813
- Pure Oil Co. 41058, 41059, 41062
- Pyzel R. 40520
- Quesnel G. 40874
- Ransburg Electro-Coating Corp. 41695, 41696
- Rapp G. W. 40600
- Reprotechnik-Farbstudio Fritz Weitpert 40884
- Rheinische Kalksteinwerke G. m. b. H. 40517
- Rheinpreussen Akt. Ges. für Bergbau und Chemie 40577
- Riedel & Co. 40327
- Riedel-de Haen Akt. Ges. 40626
- Rivaud A. 40952
- Rohm & Haas Co. 40639, 40807
- Rosner E. 41797
- Rothe R. 40444
- Rütgerswerke Akt. Ges. 40613, 40635, 40636
- Saddington A. W. 41244
- Saint-Mleux C. 40853
- Sandoz Akt. Ges. 42036
- Säntis Verwaltungen und Handelsamt 40796
- Sauer K. 41796
- Schering Akt. Ges. 40648, 40756
- Schmidt W. 40333
- Schou H. 41200
- Schultze G. R. 40638
- Searle G. D. & Co. 40710, 40725
- Selfert K. 41928
- Shell Development Co. 40018, 41060, 41077, 41098, 41106, 41614
- Sherwin-Williams Co. 41698, 41703
- Siddiqui Salimuzzman 40654
- Siemens-Schuckertwerke Akt. Ges. 40399, 41699
- Sinclair Refining Co. 40017
- Soc. Anon. des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de Saint-Gobain, Chauny & Cirey 40256, 41208
- Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc 40728, 41699
- Soc. d'Etudes et d'Applications des Minéraux de Thionville 40254
- Socony Mobil Oil Co., Inc. 39487, 40263, 41054
- Soc. Tararienne de Tissage 42043
- Sollich R. 41512
- Sonoco Products Co. 41800
- Stahmer B. 41517
- Stamcarbon N. V. 40619
- Standard Brands, Inc. 41510
- Standard Oil Co. 39481—39483, 41074, 41099

Chemical

Glass Co.

0

8, 41050,

ating Corp.

udio Fritz

steinwerke

17

Ges. für

emie 40577

7

Akt. Ges.

0639, 40807

Ges. 40613,

41244

53

42036

und Han-

8, 40648,

38

Co. 40710,

Co. 40018,

098, 41106,

Co. 41608,

man 40851

werke Akt.

699

o. 40017

anufacture

roduits Ch-

int-Gobain,

40256, 41200

Chimiques

0728, 41601

d'Applica-

is de Tiss-

Co., In-

41054

le Tissag-

Co. 41800

40619

Inc. 41800

4481-39480

41099

Standard Oil Development Co.  
41086, 41095, 41097  
Standlaft Dyers & Printes  
Ltd 42028, 42029  
Stone & Webster Engng Corp.  
39897  
Stora Kopparbergs Berga-  
laga AB 41930, 49931  
Süddeutsche Kalkstickstoff-  
Werke Akt. Ges. 40644  
Sun Oil Co. 41049, 41076  
Swift & Co. 41197  
Syntex S. A. 40755  
Teerverwertung G. m. b. H.  
40947

Texaco Development Corp.  
41094, 42020  
Texas Co. 41107  
Textuff Ltd. 42051  
Thornhill-Craver Co. 41069  
Traub E. 40450  
Union Carbide and Carbon  
Corp. 40603, 41603, 41620,  
41622-41624  
Universal Oil Products Co.  
41052, 41053, 41063, 41207  
Upjohn Co. 40714, 40733,  
40737-40739, 40741-  
40746, 40751-40753, 40757,  
40762

USA, Secretary of Agricul-  
ture 41194  
USA, U. S. Atomic Energy  
Commission 40771, 40772,  
40318  
Vaelson Y. 40583  
Vergesigte Aluminium-Werke  
Akt. Ges. 40322  
Vitamins, Ltd. 40740  
Vitasahn-Fabrik 40774  
Wacker-Chemie G. m. b. H.  
40576  
Waddington, Ltd. J. 41701  
Weber G. H. 39902  
Werk Leobachemie Gersthofen

41204  
West Disinfecting Co. 40770  
Westinghouse Air Brake Co.  
40390  
Wilson E. L. 39903  
Wingfoot Corp. 41819  
Wintershall Akt. Ges. 40283  
Wurbs A. 40311  
Zakłady Koksochemiczne  
«Zabrze» Wyodrębione  
40946  
Zakłady Koksoownicze «Jad-  
wiga» Przedsiębiorstwo Pań-  
stwowe Wyodrębione 40949  
Ziegler K. 40601

Адвико мото набусики найс  
40601, 40717  
Асане насей ногё набусики  
найс 40592  
Бурдизеуоттайл набусики  
найс 41764  
Дайдо мохапу набусики найс  
39894  
Двайдан ходвин яну сигё  
нённюсё 40618  
Двайдан ходвин ногутн пёр-  
нюсё 40571  
Исидзуна Х. 40245  
Исихара сингё набусики най-  
с 40243  
Исидуна Х. 39898  
Иоситоми сейяну набусики  
найс 40589, 40707  
Кавасания П. 42089  
Кагану кённюсё набусики  
найс 40530  
Камбаяси И. 40244  
Камогава наю набусики  
найс 39889  
Кимидзуна Ю. 42080  
Когё гядзюупитё 40173,  
40193  
Косима К. 40264

Кунисану шаруу ногё на-  
бусики найс 40584  
Курасики район набусики  
найс 40575, 41606, 41795  
Мапуоста дёмон ногё набу-  
стики найс 40447  
Минабе С. 39898  
Мита М. 40786  
Мидубон насей ногё набу-  
стики найс 40315, 40563,  
40573, 40590, 40595, 40637,  
40726  
Мейден сейяну набусики  
найс 42083  
Нинпонспур набусики найс  
41307  
Нюсан нагану ногё набусики  
найс 40229  
Нитто нагану ногё набусики  
найс 40194  
Нихон гому набусики найс  
41760, 42082, 42094  
Нихон моресу набусики най-  
с 41938  
Нихон кейкиндзюу набусики  
найс 39908, 39909  
Нихон рима ногё набусики  
найс 39905, 40581

Нихон сода набусики найс  
40594  
Нихон йосе набусики найс  
40241  
Нобумоси нагану ногё на-  
бусики найс 40597  
Ориенто шидза ногё набу-  
стики найс 42085  
Осана титаниуму сейяну на-  
бусики найс 40249  
Римё ногё дёмон набусики  
найс 41618  
Сангё набусики найс 40727  
Сангё ногё набусики найс  
40811  
Сато Масамори 40817  
Сёва дёмон набусики найс  
40645  
Сёва дёмон дёмон набусики  
найс 41769  
Сингюу нагану ногё набу-  
стики найс 40236  
Смомоти сейяну набусики  
найс 40765  
Сёмоукагану ногё набу-  
стики найс 41764  
Танасага морё носу набусики  
найс 40623

Танахаса Т. 40775  
Танада яхукии ногё набу-  
стики найс 40240, 40718,  
40719, 40772, 40773  
Танабе сейяну набусики  
найс 40633, 40716  
Танё К. 41516  
Тоё коапу ногё набусики  
найс 40195  
Тоё район набусики найс  
40564  
Токио сибатура дёмон набу-  
стики найс 41634  
Токухиса Х., Аманаса М.  
40657  
Тейкоку насей ногё набу-  
стики найс 42091  
Фукуно Д. 41799  
Хамада Р. 40321  
Хитати сейсанусё набусики  
найс 39893, 40286, 40528  
Хосана М. 40445  
Эдогава нагану ногё набу-  
стики найс 42083  
Ямамото К. 42093  
Ямаока С. 41763  
Яотани С. 42099

Технический редактор С. А. Липсан

Подписано и печати 11/VI-1958 г. Тираж 4225 (в т. ч. 700 экз. отд. экз.) Формат бумаги 84×106<sup>1</sup>/<sub>2</sub>  
Зак. 318 Печ. л. 58,32 Вум. л. 17<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Уб-изд. л. 106,5

2-й тип. Издательства АН СССР. Москва, Шубинский пер., д. 10



Цена 31 р. 50 к.

## ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

### Контора „Академкнига“

В ближайшее время в Издательстве Академии наук СССР в серии «Классики науки» выходит в свет книга

**Менделеев Д. И.**

#### Периодический закон

Редакция, статьи и примечания Б. М. Кедрова. 41 л. Ц. 30 р. 70 к.

Книга содержит классические работы Д. И. Менделеева по периодическому закону, фрагменты из восьми изданий важнейшего произведения Менделеева «Основы химии» и некоторых других его произведений, а также статьи и рефераты сообщений, в которых затрагиваются вопросы, связанные с историей открытия и разработки периодического закона.

Издание снабжено обзорной статьей редактора, примечаниями, указателями и хронологическим перечнем трудов Д. И. Менделеева, посвященных периодическому закону.

Поступили в продажу новые книги по химии:

Изотопы в катализе. Проблемы кинетики и катализа (Институт физической химии). 1957. 443 стр., 2 вкл. Ц. 24 р. 70 к.

Новые методы физико-химических исследований. Сборник 2 (Труды Института физической химии. Вып. 6). 1957. 202 стр., 1 вкл. Ц. 11 р. 65 к.

Пархоменко В. Е. Д. И. Менделеев и русское нефтяное дело (Институт истории естествознания и техники). 1957. 267 стр. Ц. 18 руб.

Самойлов О. Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов (Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова). 1957. 182 стр. Ц. 6 р. 30 к.

Фигуровский Н. А. и Соловьев Ю. И. Николай Николаевич Зинин. Биографический очерк (Институт истории естествознания и техники). 1957. 216 стр. Ц. 5 руб.

Н. Н. Зинин (1812—1880) — основатель русской школы химиков-органиков.

Шатенштейн А. И. и др. Изотопный анализ воды. 2-е изд. 1957. 236 стр., 1 вкл. Ц. 14 руб.

Готовятся к печати следующие книги:

Гессе Г. И. Термохимические исследования (Серия «Классики науки»). 8,5 л. Ц. 7 руб.

Зелинский Н. Д., акад. Избранные труды (в четырех томах). Том IV. 45 л. Ц. 34 руб.

Работы по синтетическому каучуку, химии реакций при сверхвысоких давлениях, в области физической химии и др.

Изотопы и излучения в химии. Труды Всесоюзной научно-технической конференции по применению радиоактивных и стабильных изотопов и излучений в народном хозяйстве и науке (4—12 апреля 1957 г.) (Академия наук СССР. Главное управление по использованию атомной энергии при Совете Министров СССР). 26 л. Ц. 18 р. 20 к.

Основные разделы: кинетика и механизм химических реакций, радиационная химия, аналитическая химия и физико-химический анализ, радиохимия, химические методы получения меченых веществ.

Кондратьев В. Н., акад. Кинетика химических газовых реакций (Институт химической физики). 55 л. Ц. 40 руб.

Монография, обобщающая современное состояние химической кинетики и подводящая итоги отдельным направлениям этой актуальной области химической науки.

Менделеев Д. И. Растворы (Серия «Классики науки»). 43 л. Ц. 23 р. 30 к.

Соловьев Ю. И. История учения о растворах (Институт истории естествознания и техники). 30 л. Ц. 23 руб.

В книге систематизирован и обобщен огромный фактический материал, раскрывающий основные направления учения о растворах с конца XVIII в. до 30-х гг. XX века.

Книги продаются в магазинах «Академкнига»:

Москва, ул. Горького, 6; Ленинград, Литейный проспект, 57; Свердловск, ул. Белинского, 71—в; Киев, ул. Ленина, 42; Харьков, Горьковский пер., 4/6; Алма-Ата, ул. Фурманова, 129; Ташкент, ул. К. Маркса, 29; Баку, ул. Дадашаридзе, 13. Там же принимаются заказы на печатающиеся книги.

Иногородным заказчикам книги высылаются по почте наложенным платежом.

Заказы направлять в контору «Академкнига»: Москва, К—12, ул. Куйбышева, 8, а также в ближайший из указанных магазинов.

Printed in the USSR

